LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
FROM J. H. Smith
66481
CALL NO. K66 ACC. NO. 100359

LIBRARY
Brigham Young Academy.
Acc. No. 1119
Section 27a
Shelf 2
No. 23

100359

112 098

Technologie

der

Holzverkohlung

und der

Fabrikation von Essigsäure, Aceton, Methylalkohol und sonstiger Holzdestillate.

Von

M. Klar,

Ingenieur, Chemiker der Firma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz
Vorstand der Abteilung für Einrichtung von Fabrikanlagen der chemischen Industrie.

Mit 27 Abbildungen.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1903.

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Vorwort.

Der mit jedem Jahre sich steigernde Konsum der reinen Holzdestillate — Essigsäure, Aceton und Methylalkohol — und vor allen Dingen die Verwendung der reinen Essigsäure als Speiseessig, welche erst das große Publikum mit den Produkten der Holzverkohlungsindustrie in nähere Fühlung brachte, hat diese Industrie auch weiteren Kreisen bekannt gemacht und Interesse hierfür in allen holzreichen Ländern erweckt.

Die Holzverkohlungsindustrie interessiert in erster Linie Industrielle oder Waldbesitzer, denen es darauf ankommt, Waldbesitz mit größtmöglicher Rente auszunutzen. Hierfür ist unter bestimmten Verhältnissen die Verkohlung des Holzes und die Überführung desselben in relativ hoch bewertete und in bezug auf Transport wenig beschränkte Produkte geeignet.

Die anscheinend günstigen Chancen dieser Industrie geben deshalb Veranlassung, daß häufig die Frage der Errichtung einer derartigen Anlage erwogen wird.

Um dies aber in ernster Weise tun zu können, ist es für den Laien eine unerläßliche Bedingung, sich zunächst über das Wesen dieser Industrie, ihre modernen Arbeitsmethoden, Anlagebedingungen, Rentabilitätsaussichten etc., kurz über all die Punkte zu informieren, welche dafür entscheidend sind, ob die jeweilig vorhandenen lokalen Verhältnisse der Errichtung einer solchen Anlage günstig sind oder nicht.

Hierzu reicht aber die vorhandene sehr spärliche Literatur nicht aus, und außer dem seiner Zeit wohl völlig sachgemäßen, aber jetzt vollkommen veralteten Werke von Dr. Eduard Aßmus: „Die trockene Destillation des Holzes und Verarbeitung der durch dieselbe erhaltenen Rohprodukte auf feinere", Verlag von Julius Springer, Berlin 1867, gibt es meines Wissens überhaupt kein Werk, welches die heute üblichen Arbeitsmethoden der Holzverkohlung in einer Weise behandelt, die in der oben erläuterten Art eine umfassende Orientierung über den Stoff zuließe.

Auch die in einzelnen Zeitschriften erschienenen, das vorliegende Thema überdies meist nur einseitig behandelnden Arbeiten, sind schwer zugängig.

Von der Zweckdienlichkeit eines derartigen Werkchens überzeugt und gestützt auf eigene praktische Erfahrungen in der Holzverkohlungsindustrie und Reindarstellung der Endprodukte, kam ich deshalb gern einer Auf-

forderung der Verlagsbuchhandlung von Julius Springer, Berlin, nach, eine zeitgemäße Technologie der gesamten Holzverkohlung und ihrer Reinprodukte zu bearbeiten.

Dabei habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, nur die wirklich ausgeübten Arbeitsmethoden zu berücksichtigen, und von diesen wiederum nur die, welche ich in eigener Praxis zu beurteilen Gelegenheit hatte.

Das vorliegende Buch soll dann die weitere Aufgabe erfüllen, die in diese Industrie neu eintretenden Beamten, speziell den jungen Chemiker, Ingenieur oder Kaufmann über die Art ihrer Tätigkeit und der ihrer harrenden Aufgaben zu informieren und hoffe ich, auch dieses Ziel in befriedigender Weise erreicht zu haben.

Obgleich es eine selbstverständliche Voraussetzung ist, daß sicher und rationell arbeitende Anlagen nur aus der Hand des bau- und betriebserfahrenen Fachmanns hervorgehen können, so habe ich doch den Inhalt des Werkchens in bezug auf Betriebs- und Anlagedispositionen soweit ausgedehnt, daß auch der weniger Erfahrene darin diejenigen Informationen findet, welche für den Laien erforderlich sind, damit er nicht durch Erwerb von veralteten Plänen, veralteten oder im Gegensatz hierzu überhaupt noch nicht ausprobierten Arbeitsmethoden, welche von unberufenen Seiten vielfach unter dem Mantel des Geheimnisses zum Angebot gelangen, nicht zu unberechenbaren Schaden kommt.

Wenn es mir auch noch gelungen sein sollte, dem Fachmann in dieser und jener Hinsicht Anregungen geboten zu haben, welche, von erfahrener Hand weiter geführt, einen Ausbau der jedenfalls noch verbesserungsfähigen Arbeitsmethoden zur Folge haben könnten, so würde ich die mir gestellte Aufgabe als ganz erfüllt betrachten, und in dieser Hoffnung übergebe ich das Buch der Öffentlichkeit.

Es bleibt mir nur noch übrig, an dieser Stelle allen denen meinen Dank auszusprechen, welche mir bei Beschaffung des Materials behilflich waren, und es ist mir eine besonders angenehme Pflicht, Herrn Ingenieur Ludwig Meyer, Senior der Spezialfabrik für Holzverkohlungseinrichtungen von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, welcher mir in entgegenkommendster Weise seine reichen persönlichen und geschäftlichen Erfahrungen, sowie sein reiches, technisches Material zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigen Dank hierfür auszusprechen.

Herr Patentanwalt Ingenieur H. Neuendorf, Berlin, war so freundlich, mir die Patente dieser Industriezweige zusammenzustellen, wofür ich gleichfalls an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Hannover, im April 1903.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

I. Geschichte der Holzdestillation.

Seite

Allgemeine Entwickelung 1
Essigsäure 3
Holzgeist 4
Aceton 5
Die Verkohlung in Deutschland 6
Die Verkohlung in außerdeutschen Staaten 8
Zollverhältnisse 9

II. Rohmaterialien der Holzdestillation.

Holzarten und Unterschiede 16
Ausbeuten aus den verschiedenen Holzarten 17
Holzanatomie 17
Holzchemie 20
Wassergehalt des Holzes 21
Lufttrockenes Holz 23
Holzgewicht 25
Einkauf, Abfuhr und Stapelung des Holzes 27
Sonstige zur Holzdestillation gebrauchte Rohmaterialien 29

III. Chemische Veränderungen des Holzes, welche bei der trockenen Destillation desselben eintreten.

Die Versuche von Violette 31
Die Ausführung des Holzdestillationsprozesses 33
Die Holzverkohlungsprodukte 33
Die gebräuchlichen Methoden zur Aufarbeitung des Holzessigs und des Teeres von Laub-, Nadel- und Abfallhölzern 36

IV. Die Einrichtungen und der Betrieb von Holz-Verkohlungsanlagen.

Seite

A. Laubholzverkohlung 38
1. Mit liegenden Retorten 38
Besichtigung einer Holzverkohlung 40
Retortenhaus 41
Ziehen der Kohlen 42
Laden der Retorten 43
Kalkdarre 43
Retortenkühlanlage 43
Gasableitung 44
Holzessigklärung 45
Teerabtrennung 45
Die Aufarbeitung des Holzessigs 45
Dreiblasensystem 45
Rektifikation des Holzgeistes 48
Bauelemente von Kolonnenapparaten 48
Das Wesen der Rektifikation 50
Aufarbeitung der Kalkacetatlauge 54
Darren des Graukalkes 57
Herstellung von Braunkalk 58
Verwendung des Essigteeres 59
Holzteeraufarbeitung 59
2. Verkohlungsanlage mit stehenden Retorten 64
Konstruktion von stehenden Retorten 64
Generatorgasfeuerung 65
Bewegung der stehenden Retorten 65
Chargierung „ „ „ 65
3. Großräumige Retorten 66
Meileröfen 67
Amerikanische Retorten 68

B. Nadelholzverkohlung 68
Rentabilitätsaussichten 69
Kiefernstockholzverkohlung 69
Unterschiede des Verkohlungsprozesses in Öfen und Retorten . 71
Behandlung des Stockholzes 72
Ausführung der Nadelholzdestillation 73
Aufarbeitung des Nadelholzessigs 75
Isolierung von Nadelholzteer und Rohkienöl 76
Raffinieren des Rohkienöls 77

C. Verkohlung von Sägemehl etc. 81
Die Verkohlungsapparate 81
Rentabilitätsbedingungen 83
Verfahren von Bergmann und die A.-G. für Treber-Trocknung in Cassel 85
Verfahren von Heidenstam 86
„ „ Bühler 87

V. Die allgemeinen Einrichtungen von Holzverkohlungsanlagen.

Seite

Dampfkessel 90
Antrieb der Pumpen etc. 91
Beleuchtung 92
Feuerlöschvorrichtungen 94
Wasserbeschaffung 94
Abwässer 95
Gleisanlagen 96
Gebäudeanordnung 96
Feuerungsmaterialien 96

VI. Anlagebedingungen, Anlagekosten und Rentabilitätsaussichten von Verkohlungsanlagen.

Laubholzverkohlung 102
Nadelholzverkohlung 103
Abfallholzverkohlung 104

VII. Aufarbeitung der Holzverkohlungserstprodukte: Teer, holzessigsaurer Kalk, Holzgeist, Holzkohle.

A. Teeraufarbeitung 105
Sortierung der Destillate 107
Ablassen des Peches 109
Ausbeute an Destillaten 110
Gewinnung von Rohkreosot 110
Reinkreosot und Guajakol 111
Leichte Öle 113

B. Aufarbeitung des essigsauren Kalkes 114
1. Darstellung von Essigsäure 115
Essigsäure aus essigsaurem Natron 143
„ „ holzessigsaurem Kalk 114
Salzsäureverfahren 117
Schwefelsäureverfahren 123
Vorteile und Nachteile beider Verfahren 124
Das gewöhnliche Schwefelsäureverfahren 125
Das Vacuumverfahren von Dr. v. d. Linde 127
Das Verfahren von Dr. Behrens 127
Betrieb und Einrichtung einer Essigsäurefabrik 128
Anlagebedingungen 142
2. Herstellung von essigsaurem Natron 143
Natriumacetat aus Holzkalk 143
„ „ Holzessig 143
„ „ Essigsäure 146
3. Herstellung von Aceton 148
Vorgänge bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes 149
Betrieb und Einrichtung einer Acetonfabrik 150

Seite

C. Herstellung von Methylalkohol und Denaturierungsholzgeist aus dem Rohholzgeist 162
Allgemeines 162
Betrieb 165
Denaturierungsholzgeist 168
Reinmethyl 169
Allylalkohol 170
Englischer Holzgeist 171
Ausführung der Fabrikation 171
Ausbeuten 173
D. Weiterverarbeitung der Holzkohle auf Brikettes 175

VIII. Analytischer Teil.

Nutzen der Analyse und Arbeitsfeld 178
A. Rohmaterialanalysen 179
a) Bewertung des gebrannten Kalkes 180
CaO-Gehalt von Kalkmilch 181
Quantitative Kalkanalyse 181
Maßanalytische Magnesiumbestimmung 182
b) Bewertung der Schwefelsäure 182
Gehaltsermittelung nach dem spez. Gew. aus der Tabelle von Lunge, Isler und Naef 182
Alkalimetrische Gehaltsermittelung 183
B. Analyse der Fabrikate 183
a) Untersuchung des essigsauren Kalkes 183
Bestimmung nach Fresenius und Probenahme 184
Spez. Gew. und Salzgehalt von Calciumacetat- und Natriumacetatlauge 187
b) Analyse des rohen Holzessigs 188
Direkte Titration 188
Titration nach Destillation, Holzgeistbestimmung 189
c) Prüfung des Acetons 191
Prüfung des Acetons nach deutschem Modus 191
„ „ „ „ englischen Ansprüchen 192
d) Prüfung der Essigsäure 193
1. Rohsäureprüfung 193
Rohsäure aus dem Salzsäureverfahren 193
„ „ „ Schwefelsäureverfahren 194
2. Analyse der technischen Essigsäure, des Eisessigs und der Essigessenz 195
Qualitative Prüfung 195
Quantitative „ 196
Gehaltsbestimmung mittels des spez. Gew. nach Oudemann 196
Alkalimetrische Bestimmung 199
Bestimmung mittels ätherischer Öle 204
Gehaltsprüfung durch Bestimmung des Erstarrungspunktes . 204

Seite
e) Analyse der Holzgeistprodukte 205
I. Analyse des Rohholzgeistes 205
1. Alkoholometrie des Rohholzgeistes 205
2. Bestimmung von Methylalkohol im Rohholzgeist . . . 209
3. Bestimmung von Aceton im Rohholzgeist 211
Methode von Krämer 211
„ „ Messinger 213
„ „ Denigés 215
4. Bestimmung von Allylalkohol 217
5. „ „ Methylacetat 218
II. Analyse des Denaturierungsholzgeistes 218
Untersuchung des deutschen Denaturierungsholzgeistes . . 219
„ „ österr. ungar. „ . . . 220
„ „ englischen Holzgeistes 222
III. Analyse von Reinmethyl 225
C Gehaltstabellen, Schwefelsäure 228
Salzsäure 232
Natronlauge 235
Alkohol 234

IX. Verzeichnis der deutschen Patente über Holzverkohlung bis Ende 1899 137

X. Sachregister 243

I.

Geschichte der Holzdestillation.

Die Anfänge der trockenen Destillation des Holzes führen uns weit zurück ins graue Altertum, denn nicht nur die Gewinnung von Holzkohle war den Alten bekannt, sondern sie verstanden es auch schon, die bei der Verkohlung entstehenden Destillationsprodukte, z. B. flüssigen Holzteer und Holzessig, welche die Ägypter zum Einbalsamieren ihrer Toten verwandten, zu gewinnen, wie aus Überlieferungen von Schriftstellern der Alten hervorgeht. Entwickelung

So Plinius in seiner:

„Historia naturalis Lib. 11, de pice“:

„Pix liquida in Europa ex teda coquitur navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum eius concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet. Primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur“ und auch aus

Theophrasts Histor. plant. Bd. 9. 63 pg. 172 (nach Heinsius Ausgabe) geht hervor, daß die Macedonier schon die Gruben-Köhlerei zum Zwecke der Teergewinnung betrieben.

Jedenfalls ist die Verkohlung des Holzes zum Zwecke der Gewinnung von Holzkohle so alt, wie die Anwendung der Metalle, und wenn auch in anderen Teilen der alten Welt die Kultur erst später erschienen ist, so steht doch fest, daß überall zugleich mit dem Bergbau die Köhlerei, sei es als Gruben- oder Meiler-Köhlerei, betrieben worden ist.

Diese aus grauer Vorzeit stammenden Verkohlungsmethoden haben sich in ihrem Hauptwesen fast unverändert bis auf die heutige Zeit erhalten, und so finden wir diese rohe Methode der Holzverkohlung noch heutigen Tages nicht nur in sehr holzreichen Ländern wie Rußland, Skandinavien, Ungarn, sondern auch bei uns in Deutschland wird in dem holzreicheren Westfalen, im Harz etc. die Köhlerei, zumeist in Anschluß an einen Hüttenbetrieb, noch häufig betrieben.

Immer aber ist die Gewinnung der Holzkohle der Hauptzweck, die Gewinnung der flüchtigen Destillationsprodukte stets Nebenzweck dieser rein forstwirtschaftlichen Betriebe gewesen.

Während man es zwar schon früher verstand, den Holzteer zu verwerten, ist die technische Ausnutzung der leichter flüchtigen kondensier- und unkondensierbaren Destillationsprodukte erst mit Erfolg in unserer Zeit durchgeführt worden. Es liegt in der Natur der Sache, daß bei einem so rohen Verfahren, als welches die Waldköhlerei in ihren verschiedenen Modifikationen doch angesprochen werden muß, der Gewinnung der früher absolut wertlosen flüchtigen Destillationsprodukte keine Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, bot doch das Ausbringen der in der Metallurgie so vielfach verwendeten, für die Eisengewinnung früher für unersetzlich gehaltenen Holzkohle einen genügenden Gewinn.

In dem Maße, als die Chemie immer mehr und mehr in die Bahnen rein wissenschaftlicher Forschung eintrat, lernte man auch die Natur jener bis dahin unbeachteten Destillationsprodukte des Holzes kennen.

Während Glauber bereits 1658 die sogenannte „brenzliche Holzsäure" als mit Essigsäure identisch erkannte und dies trotz gegenteiliger Behauptung von Fourcroy und Vanquellin bestätigte und die Bezeichnungen: „brenzliche Holzsäure", „brenzliche Schleimsäure", entgültig beiseite gelegt wurden, machte Taylor erst im Jahre 1812 auf das Vorkommen einer weingeistartigen Flüssigkeit im Holzessig aufmerksam.

Colin (1819) sprach dieses Produkt für Aceton, Doebereiner für Weingeist und Reichenbach für ein Gemisch von Aceton und Weingeist an. Endlich bewiesen Dumas und Poligot (1835), daß der Holzessig mindestens drei eigentümliche, geistige Flüssigkeiten enthielt, nämlich den Holzgeist, das von Gmelin, Liebig, Weidmann und Schweizer untersuchte Lignon, und das schon früher bekannte Aceton.

Nachdem nun noch durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Reichenbach (1835) die Bestandteile des Holzteeres und durch Philipp Lebon und Pettenkofer die des Holzgases ermittelt waren, begann man den Holzdestillationsprodukten größere Aufmerksamkeit zu schenken, und die nächste Folge dieses Bestrebens war die Anwendung von Öfen zum Verkohlen des Holzes an Stelle der Gruben.

Die Engländer haben zuerst Leuchtgas aus Holz hergestellt. Doch gebührt dem Franzosen Philipp Lebon die Ehre, diese Licht-, Wärme- und Kraftquelle zuerst vom allgemeinen wissenschaftlichen Standpunkte aus aufgefaßt zu haben.

Trotz der großen Geisteseigenschaften Lebons vermochte sich seine sogenannte „Thermolampe" nicht einzuführen, was einerseits wohl der großen Teilnahmlosigkeit zuzuschreiben war, mit welcher die Franzosen seine zu Havre und Paris im Großen angestellten Versuche aufnahmen, anderseits aber auch der Tatsache, daß dem Holzgas, welches nach dem

Verfahren von Lebon hergestellt wurde, nur eine geringe Leuchtkraft innewohnte. Obgleich Pettenkofer diesen Übelstand zu beseitigen verstand, so konnte sich doch das Holzgas gegenüber dem Leuchtgas nicht behaupten.

Wir sehen also, daß Holz bis fast in die Mitte dieses Jahrhunderts, nur zum Zwecke der Gewinnung von Wärme- und Lichtquellen verkohlt wurde. Die Gewinnung chemischer Produkte war immer Nebensache, obgleich sich die Herstellung von schmackhaftem Essig aus Holzessig bereits auf Anfang 1800 zurückführen läßt. Jedenfalls soll Professor Jasmeyer 1824 bereits im Besitz einer Methode gewesen sein, um „Holzessig so zu reinigen, daß er völlig wie anderer Essig genossen werden kann." **Essigsäure.**

Ob nun Jasmeyer oder Mollerat (siehe Gmelin, Artikel Essigsäure) das Verdienst zukommt, reine Essigsäure zuerst aus Holzessig gewonnen zu haben, läßt sich nicht entscheiden, soviel steht nur fest, daß um diese Zeit in Deutschland die trockene Destillation von Holz zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure unlohnend war.

Die erste 1819 in Deutschland errichtete Verkohlungsanlage zu Hausach i. Baden konnte sich aus diesem Grunde nicht lange halten.

Es bedurfte erst der rastlos vorwärtsschreitenden chemischen Forschung, um die heutige Verkohlungsindustrie nach und nach ins Leben zu rufen, und in dem Maße, wie die Chemie es verstand, der Steinkohle ihre schlummernden Geheimnisse in schneller Aufeinanderfolge zu entlocken, eröffneten sich für die Holzdestillationsprodukte mit einem Male weite Absatzgebiete.

Die Steinkohlendestillationsprodukte: Koks, Leuchtgas, Teer und Teerdestillate wurden zwar den entsprechenden Holzprodukten eine scharfe und siegreiche Konkurrenz; dafür aber erschlossen sich für andere Holzdestillationsprodukte, wie Essigsäure, Holzgeist und Aceton, große, weitverzweigte Absatzgebiete, die ihrerseits nur durch die immense Entwickelung der organischen Chemie, speziell aber der Chemie des Steinkohlenteers und der daraus hervorgegangenen Industriezweige geschaffen worden waren. Denn wenn auch Koks vielfach an Stelle der Holzkohlen im Hochofenbetrieb eintrat, Schießbaumwolle die Kohle für Militär-Pulver fast verdrängte, die Holzteerdestillate durch Steinkohlen-, Braunkohlen- und Petroleumdestillate unweigerlich verdrängt wurden, so trat infolge des nie geahnten Aufschwunges der Teerfarbenindustrie, und in engerem Zusammenhang damit der gesamten Färberei, ferner durch die epochemachenden Erfolge der rein syntetischen Chemie auf dem Gebiete künstlicher Arzneimittel, der Fabrikation von Celluloid und rauchschwachem Pulver, ein großer Konsum für Essigsäure, sowie Salze und anderer Derivate der Essigsäure (Aceton, Essigäther, Amylacetat) ein, und als es nun in den 70er Jahren noch gelang, wohl auf Grund der Lowitz-

schen Arbeiten und der Einführung von Kolonnenapparaten, Essigsäure aus Holzessig über den Weg des Kalksalzes chemisch rein, genügend billig und in jeder Concentration herzustellen, stand nun auch der Verwendung dieser absolut reinen Säure für Speisezwecke nichts mehr im Wege, und so sehen wir jetzt unsere heimische Essigsäureindustrie den ganzen Weltmarkt beherrschend.

Holzgeist. Auf einen ähnlichen Entwickelungsgang kann auch die Holzgeistfabrikation zurückblicken. Während die Essigsäure von Anfang an Verwendung in der Stoffdruckerei und Baumwollfärberei hatte, fand sich für den Holzgeist nur ein sehr spärlicher Absatz. Der Versuch, Holzgeist an Stelle von Spiritus zu verwenden, scheiterte an der viel zu geringen Reinheit des damaligen Produktes, so daß sich in den 50er Jahren der Handel mit Holzgeist nur auf Export nach England und Holland erstreckte, welche Länder denselben schon damals zum Denaturieren verwandten. Allein der für dies rohe Produkt gezahlte Preis ließ wohl kaum einen Nutzen. Auch hier war es in erster Linie wieder die Teerfarbenchemie, die Wandel in diese mißlichen Verhältnisse brachte.

Kaum war die epochemachende Erfindung von Perkins Violett und Fuchsin der staunenden Menschheit bekannt geworden, als man sich schon nicht mehr mit diesen beiden Farbtönungen begnügte, und das Verlangen nach einem Rotviolett laut wurde. Diesem Verlangen wurden im Jahre 1859 fast zu gleicher Zeit Frank in Lyon und Grüner in Glauchau gerecht, welche ein sehr feuriges Rotviolett durch Auflösen von Fuchsin in Holzgeist und Oxydation dieser Lösung erhielten.

Kurz nach dem Bekanntwerden dieser anfangs geheim gehaltenen Arbeitsmethode machte sich eine starke Nachfrage nach Holzgeist geltend, und infolge der Knappheit des Artikels stieg auch der Preis ganz enorm, und so darf es nicht wunder nehmen, daß in England um diese Zeit Holz nur zum Zwecke der Gewinnung von Holzgeist verkohlt worden sein soll. Der diesen Zwecken dienende Holzgeist hatte mit der heutigen, aus fast absolut reinem Methylalkohol bestehenden Handelsware nichts überein, es war ein sehr unreines, aceton- und teerölhaltiges Produkt von ca. 80—82 % Tr.

Das Interesse an diesem Artikel hielt aber nicht lange an, denn nachdem die Phenylierung des Rosanilins gelungen und dadurch eine unendliche Anzahl neuer, noch prächtigerer Farbstoffe erschlossen war, bedurfte man des Holzgeistes nicht mehr.

Plötzlich — Mitte der 60er Jahre — machte sich wiederum ein lebhaftes Bedürfnis nach Holzgeist geltend, welches auf die Entdeckung des Jod- oder Nachtgrüns zurückzuführen war. Der in der Zwischenzeit sehr niedergegangene Preis stieg abermals rapid, und, wenn sich dieses Jodgrün wegen seiner geringen Echtheit auch nicht lange halten konnte, so

schritt man doch auf dem einmal betretenen Wege rüstig schaffend weiter. Ein jodfreies Methylgrün und das Methylviolett traten als Holzgeistkonsumenten auf, und bis zum heutigen Tage bildet der Holzgeist ein unentbehrliches Produkt zur Darstellung einer ganzen Reihe von Anilinfarben, nur zeigt der jetzt hierzu verwandte Holzgeist eine ganz relativ größere Reinheit, als in jener Zeit, in der nur verlangt wurde, daß der „Holzgeist 96 % Tr. zeige und sich mit Wasser nicht bläue."

Da nun auch das deutsche Spiritussteuergesetz von 1888 den Holzgeist als Denaturierungsmittel — sei es in Mischungen mit Pyridinbasen oder für sich allein — anerkannte, so war nicht nur für den reinen Methylalkohol der nötige Konsum da, sondern die Holzgeistfabrikanten konnten nun auch insofern noch ein reineres und dabei doch nicht teueres Produkt liefern, als dieselben die bei der Fraktionierung abfallenden Vor- und Nachlaufprodukte zu Zwecken der Spiritusdenaturierung verwenden konnten.

In früheren Zeiten war auch eine rege Ausfuhr von unreinem Holzgeist zu Brennzwecken nach Frankreich im Gange, welche aber 1881 mangels Nachfrage erlosch.

Dieser Bedarf der Anilin- und Spiritusindustrie brachte es mit sich, daß die deutschen Verkohlungsanlagen nicht mehr imstande waren, den Konsum zu decken, und dies machten sich wiederum besonders holzreiche Länder wie Amerika und Österreich zu Nutze. Dieselben nahmen die Holzverkohlung auf, und bereits in den achtziger Jahren machte sich die Einfuhr von Rohholzgeist und ebenso von holzessigsaurem Kalk bemerkbar.

Aceton.

Die Geschichte des Acetons greift nur um eine geringe Zeit zurück. Obgleich das Vorkommen von Aceton im Holzgeist zugleich mit der Auffindung des letzteren bekannt wurde, so konnte man trotz verschiedener Vorschläge eine technische Anwendung für das Aceton nicht finden, zumal der anfangs so hohe Preis jeden Versuch abschnitt.

Erst mit dem Aufblühen der Celluloidindustrie und der Fabrikation von rauchschwachem Pulver war Boden zur technischen Darstellung des Acetons gewonnen.

Ungefähr seit Mitte der achtziger Jahre wird dasselbe industriell durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk gewonnen. Der anfangs große Bedarf in Verbindung mit einem hohen Preise ließen in kurzer Aufeinanderfolge eine Anzahl von Fabriken entstehen, welche in den ersten Jahren — reger Export nach England war immer vorhanden — sehr gut rentiert haben.

Geänderte Arbeitsmethoden der Abnehmer, dadurch bedingte geringere Nachfrage und starke Konkurrenz ließen aber den Preis innerhalb weniger Jahre von Mk. 200.— auf Mk. 100.— fallen, so daß die Acetonfabrikation heute nicht mehr mit Phantasiepreisen zu rechnen hat.

Die Holzverkohlungsindustrie in Deutschland.

Wenden wir uns nun speziell der Entwickelung unserer heimischen Holzverkohlungsindustrie zu, so sehen wir die erste Holzverkohlungsfabrik im Jahre 1819 zu Hausach i. Baden*) entstehen.

Dieselbe konnte sich jedoch nicht halten, und erst Anfang der vierziger Jahre läßt sich das Bestehen rentabler Anlagen beobachten, obgleich in England und Frankreich diese Industrie schon vorher recht ausgebildet war.

Während sich mit dem Gründungsjahr 1846 (nach Wenzel, Adreßbuch der chemischen Industrie des deutschen Reiches) nur die Gebr. Dollfuß in Chemnitz als Verkohler verzeichnet finden, entstehen in den Jahren 1856—1870 eine ganze Reihe von neuen Anlagen, vielfach im Anschluß an Hüttenwerke, darunter die heute noch so bedeutenden Werke wie der Verein für chemische Industrie (Frankfurt) 1865, Harzer Werke zu Rübeland 1870, C. A. Rüggeberg 1870, Hüstener Gewerkschaft 1876 und andere mehr. Dann folgt ein Stillstand, und erst mit der Zulassung des Holzgeistes als Denaturierungsmittel scheint wiederum eine neue Gründungsperiode zu beginnen, welche Holzverkohlungsanlagen ins Leben rief. Um diese Zeit — 1880 — machte sich aber auch schon die Einfuhr von rohem Holzgeist und Holzkalk aus Amerika bemerkbar, und als Folge dieser, für die damaligen Verkohlungsanlagen wohl nicht angenehmen Erscheinung sehen wir eine Anzahl Fabriken entstehen, welche — ohne selbst zu verkohlen — diese Rohprodukte aufkaufen, um daraus Essigsäure, Methylalkohol und Denaturierungsholzgeist herzustellen.

Dieses war der Beginn des jetzt von den großen Fabriken Deutschlands fast ausschließlich benutzten Veredelungsverkehres.

Transportfähige rohe Produkte werden nach Deutschland eingeführt und nach der Überführung in reine Produkte entweder wieder exportiert oder im Inlande konsumiert. So kommt es, daß infolge dieses Imports und der relativ hohen Holzpreise in Deutschland die Lage der kleineren Holzverkohlungsanlagen — falls nicht besonders günstige lokale Verhältnisse mitsprechen — meistens keine zu günstige ist. Die großen Betriebe dagegen haben sich die Praxis der Amerikaner bald zu Nutze gemacht, und in holzreichen Nachbarstaaten, wie Galizien, Ungarn, Russland, eigene Verkohlungsanlagen geschaffen.

Die Filialanstalten liefern den zugehörigen Inlandsfabriken zollfrei die bald mehr, bald weniger gereinigten und möglichst konzentrierten Rohprodukte.

Wenn wir nun der Produktionsfähigkeit Deutschlands an Holzgeist, Essigsäure und Aceton näher treten, so bezifferten im Jahre 1880 — als die Einfuhr von Amerika soeben anfing — die Holzgeistfabrikanten

*) Nach anderen Berichten soll sich die erste Verkohlung mit Retorten in Lorch a. Rhein befunden haben.

ihre Produktion auf ca. 750000 kg Holzgeist, welche wiederum eine Gewinnung von ca. 4000000 kg holzessigsauren Kalk von 80 % voraussetzen; und einer jährlichen Verkohlung von ca. 200000 Rm. lufttrockenen Holzes entsprechen.

Dagegen erreicht die Produktionsfähigkeit Deutschlands im Jahre 1897 mindestens das doppelte der oben gegebenen Zahlen, also

ca. 1,5 bis 2 Millionen kg Holgeist
„ 8 „ 10 „ „ Holzkalk,

entsprechend einer Verarbeitung von ca. 400000 Rm. lufttrockenen Holzes.

Zu dieser eigenen Produktion Deutschlands kommt noch eine Einfuhr von ca. 3 Millionen kg Holzgeist und 9 Millionen kg holzessigsaurem Kalk von ca. 80 %, so daß im Jahre 1897 ca.

4,5 Millionen kg Holzgeist von 100 %
17 „ „ Holzkalk

zur Verarbeitung gelangten.

Die Verarbeitung des Holzkalkes verteilt sich auf die Gewinnung von Aceton, reiner und technischer Essigsäure, Essigäther und essigsauren Salzen in der Weise, daß auf Aceton vielleicht ca. 1,5 Millionen kg, auf technische Essigsäure, Essigäther und diverse Acetate ca. 8,5 Millionen kg, und auf reine Essigsäure ca. 7 Millionen kg zu rechnen sind.

Berücksichtigen wir ferner die Holzteer- und Holzkohlenproduktion Deutschlands an der Hand obiger Holzkalkzahl — ohne Rücksicht auf den Import dieser Produkte — so stellt sich der Gesamtkonsum und die -Produktion Deutschlands im Jahre 1897 wie folgt:

Konsum:
400000 Rm. Holz.
Produkte:
10 Millionen kg Holzkalk
2,0 „ „ Holzgeist
10,0 „ „ Holzteer
44 „ „ Holzkohlen

Ein weiteres Bild der Entwickelung der deutschen Holzverkohlungsindustrie geht aus folgender Preiszusammenstellung der Fabrikate hervor. Die Preise sind diesbezüglichen Engroslisten entnommen, und beziehen sich auf Abnahme einiger hundert Kilogramm. Es kosteten:

Im Jahre	Essigsäure		Methylalkohol		Aceton
	50 % techn.	96 %	rein	90 %	
1862	—	1 Pfd. = 1 Tlr.	—	—	—
64	—	1 „ = 20 Ngr.	Ctr. = 15½ Tlr.	—	—
65	—	1 „ = 15 „	„ = 18 „	—	—
66	—	1 „ = 15 „	„ = 18 „	—	—
67	—	1 „ = 16 „	—	—	—

Im Jahre	Essigsäure		Methylalkohol		Aceton
	50 % techn.	96 %	rein	90 %	
1868	1 Ctr. = $16^2/_3$ Tlr.	1 Ctr. = 50 Tlr.	—	—	—
69	1 „ = 12 „	1 „ = 48 „	—	—	—
70	1 „ = 11 „ 15 Ngr.	1 „ = 58 „	—	—	—
71	1 Ctr. = 12 Tlr.	50 kg = 50 Tlr.	—	—	—
72	1 „ = 11 „	50 „ = 50 „	—	—	—
73	1 „ = 11 „	50 „ = 49 „	—	—	—
74	100 kg = 59 M.	100 kg = 285 M.	—	—	—
75	„ = 57 „	„ = 260 „	—	—	—
76	„ = 54 „	„ = 190 „	—	—	—
77	„ = 52 „	„ = 185 „	—	—	—
78	„ = 50 „	„ = 170 „	per 100 kg		—
79	„ = 56 „	„ = 183 „	326 M.	130 M.	—
80	„ = 62 „	„ = 203 „	350 „	150 „	—
81	„ = 60 „	„ = 205 „	310 „	140 „	—
82	„ = 50 „	„ = 180 „	310 „	140 „	—
83	„ = 40 „	„ = 163 „	—	—	—
84	„ = 32 „	„ = 125 „	250 „	100 „	—
85	„ = 32 „	„ = 123 „	250 „	120 „	—
86	„ = 44 „	„ = 130 „	220 „	—	—
87	„ = 45 „	„ = 130 „	240 „	—	—
88	„ = 40 „	„ = 115 „	230 „	—	—
89	„ = 40 „	„ = 108 „	200 „	—	200 M.
90	„ = 43 „	„ = 120 „	180 „	—	230 „
91	„ = 39 „	„ = 108 „	180 „	—	220 „
92	„ = 40 „	„ = 107 „	180 „	—	215 „
93	„ = 39 „	„ = 105 „	180 „	—	205 „
94	„ = 45 „	„ = 98 „	178 „	—	180 „
95	„ = 36 „	„ = 82 „	165 „	—	150 „
96	„ = 36 „	„ = 81 „	165 „	—	140 „
97	„ = 34 „	„ = 80 „	165 „	—	135 „
98	„ = 32 „	„ = 76 „	165 „	—	130 „

Die Verkohlungsindustrie in aufserdeutschen Staaten.

Wenden wir uns nun der Holzverkohlungsindustrie in anderen europäischen Staaten und Amerika zu, so stellt sich heraus, daß keines dieser Länder eine gleiche Produktion an reinen Holzdestillaten aufweist wie gerade Deutschland. Der Grund hierfür ist in erster Linie in Deutschlands unerreichter Aufnahmefähigkeit für diese Produkte zu suchen, und diese wiederum auf die so entwickelte chemische Industrie zurückzuführen.

Jedenfalls darf Deutschland Anspruch darauf machen, den größten Konsum an Reinprodukten zu besitzen. Trotz dieses großen Bedarfes an reinen Holzdestillaten ist aber die deutsche Holzverkohlungsindustrie infolge hoher, ständig sich steigernder Holzpreise an der Ausdehnung der eigenen Anlagen behindert, wodurch der schon oben erwähnte Import von Halbfabrikaten ins Leben gerufen ist, aus Ländern, in denen das Holz billig und bisher nur geringer Konsum an Reindestillaten vorhanden ist.

Jedenfalls steht fest, daß in Rußland, Österreich-Ungarn und Amerika das Holz ganz relativ niedriger bewertet wird, daß also die obengenannten

Länder wesentlich billigeres Rohmaterial besitzen. Dieselben befassen sich hauptsächlich mit der Darstellung möglichst conc. Halbfabrikate, und exportieren diese größtenteils nach Deutschland, wo dieselben in besonderen Raffinieranstalten weiter verarbeitet werden.

Österreich-Ungarn.

Nächst Deutschland dürften wohl Österreich-Ungarn und Amerika die größte Anzahl von Holzverkohlungsanlagen aufzuweisen haben. In Böhmen, Galizien, am Fuße der Karpathen liegen solche auf der Höhe der Zeit stehende Anlagen, die in vielen Fällen Eigentum deutscher Raffineure sind. Da nun Österreich-Ungarn durchaus nicht eine annähernd gleiche Aufnahmefähigkeit von reinen Holzdestillaten (Reinmethyl, Essigsäure etc.) besitzt wie Deutschland, so ist es darauf angewiesen, einen Teil seiner Produkte zu exportieren.

Die Lage der österreichischen Holzverkohlungsindustrie war in den Jahren 1896—1897 — wie wohl überall — eine recht ungünstige. Die österreichischen Fabriken konnten gegen die ungarischen mit ihren billigen Holzquellen nur schwer konkurrieren, und wurde deshalb speciell in Böhmen die Verkohlung sehr eingeschränkt, zumal das Buchenholz immer teurer und für die Essigsäurefabrikation Holzkalk aus Ungarn und Bosnien bezogen wurde (amerikanischer Holzkalk kostete Fl. 3.— Zoll; Essigsäure konzentr. vertragsmäßig Fl. 20.— Eingangszoll).

In den Jahren 1896 u. 1897 betrug:

	Die Einfuhr in das österr.-ungar. Zollgebiet:		Die Ausfuhr aus dem österr.-ungar. Zollgebiet:		
In Meterzentnern brutto	**1896**	**1897**	**1896**	**1897**	
Holzessig, roher . . .	72	94	224	719	
Bleizucker	957 netto	166 netto	1798	2710	brutto (auch Bleiessig)
Holzessigsaurer Kalk .	68	80	1451	120	
Essigsäure konzentr. . .	44 netto	42 netto	2150	2855	brutto

Auf Essigsäure sollen in Österreich-Ungarn jährlich ca. 500 Waggon Holzkalk verarbeitet werden; es stellten sich im Jahre 1896 die Preise der Holzdestillationsprodukte wie folgt:

Techn. Essigsäure, metallfrei	per	100 kg	M.	29,57	exkl.	ab	Prag oder Aussig
Reine „ 80 %	„	100 „	„	62,53	„	„	„ „ „
Denaturierungsholzgeist	„	100 „	„	84,50	„	„	„ „ „
Methylalkohol techn. 92/95 %	„	100 „	„	76,50	„	„	„ „ „
Aceton I 98 % Tr., 50 bis 60 Sdp.	„	100 „	„	143,65	„	„	„ „ „
Aceton 40—50 % zum Denaturieren	„	100 „	„	109,85	„	„	„ „ „

Frankreich.

Auch in Frankreich, welches bereits zu Anfang des 19. Jahrhunderts Holz zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure etc. verkohlte, und woher diese Industrie wohl zu uns überging, wird mehr produziert als konsumiert, so daß ebenfalls ein Teil der Produkte exportiert werden muß.

Die Verkohlung geschieht daselbst meist in beweglichen, stehenden Retorten von ca. 3—5 Rm Inhalt, mit Ausnahme einer einzigen Fabrik, welche nach dem System Dromart arbeitet und ca. 25—30 Rm pro Charge verkohlen soll.

Schweden. Die schwedische Verkohlungsindustrie beschränkte sich bis vor kurzer Zeit hauptsächlich auf die Gewinnung von Meilerholzkohlen aus Nadelholz, welche in großer Menge zur Darstellung des berühmten schwedischen Eisens benötigt werden.

In Norrland (dem nördlichsten Teil von Schweden) wird der bekannte schwedische Holzteer (Stockholmer, Umca- oder Skelleflia-Teer) in einer Art von Meilern aus Kienholz, Föhren- oder Kiefernwurzelstöcken gewonnen. Einige Hütten und Sägewerke haben wohl die eine oder andere Form von Meileröfen (ohne Nebenprodukten-Verwertung) probiert, ohne daß jedoch diese Öfen einen allgemeinen Eingang gefunden hätten. Thermokessel werden an einzelnen Plätzen benutzt, um Holzöle (Terpentinöl) und Teer als Hauptprodukte zu gewinnen.

„Skånska Ättikfabriken," welche seit etwa 15 Jahren in Perstorp in der Provinz Skåne besteht, war lange die einzige rationelle Holzdestillation in Schweden, die mit liegenden Retorten von der gewöhnlichen Größe Birkenscheitholz verarbeitete und die fabrikmäßige Gewinnung von essigsaurem Kalk, technischer und chemisch reiner Essigsäure (Speiseessig) sowie von Holzgeist durchführte.

In den Jahren 1892 bis 1895 bestand in Forserum noch eine ähnliche Fabrik, die Birkenholzabfälle von einer Bobinenfabrik verarbeitete. Nachdem im letztgenannten Jahre sowohl die Bobinenfabrik wie die Holzdestillation abbrannte, ist diese nicht wieder aufgebaut worden.

Erst in den allerletzten Jahren haben ein Hüttenwerk und ein Sägewerk bemerkenswerte Schritte getan, um die Holzkohle als Hauptprodukt rationeller darzustellen. Die Besitzerin des größten Eisenwerkes in Schweden (welches gleichzeitig das größte Holzkohlen-Eisenwerk der Welt ist), „Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag" (in Falun), hat nämlich eine Verkohlungs-Anlage nach dem System Ljmajberg (siehe „Stahl und Eisen", 1897), gebaut, welches geflößtes Kiefern- und Tannenholz nach dem Prinzip der Ringöfen verarbeitet und in einfacher Weise die Gewinnung der Nebenprodukte gestattet. Auch an ihrem Sägewerk (das größte in Schweden) hat dieselbe Firma, welche über ein Aktienkapital von 9 600 000 Kronen verfügt, solche Öfen zur Verkohlung der Abfälle gebaut. Ferner hat ein großes Sägewerk in Norrland „Skönviks Aktiebolag", welches bisher den Abfall in Meilern verkohlte und die Kohle an die Hütten verkaufte, eine kleinere Retortenanlage gebaut und gewinnt aus dem gröberen Nadelholz außer der Kohle die Nebenprodukte: essigsauren Kalk und Holzgeist. Dieses Werk hat weiter ein Verfahren

ausgearbeitet, um Sägespäne zu briquettieren und trocken zu destillieren, unter Gewinnung einer für Hüttenwerke brauchbaren Kohle.

Die Sägewerke werden allgemein mit Dampfkraft betrieben und der hierfür nötige Dampf durch Feuern der Kessel mit Sägespänen gewonnen; es bleibt aber immer noch ein großer Teil Sägespäne übrig, welcher in obiger Weise verwertet werden soll. Einige Sägewerke, die mit Wasserkraft betrieben werden, können natürlich ihre sämtlichen Sägespäne auf diese Weise verwenden.

In einem Buche, betitelt: „Frau Svenska Barrshogar“ von Axel N. Lundström, herausgegeben von Sagverks od Travarnexport-Föreningen, Stockholm 1897 (Verein der Sägewerke und für Holzwarenexport) teilt G. v. Heidenstam (Erfinder dieses Verfahrens) Ausbeutezahlen etc. vom Betriebe und ausVersuchen ausführlich mit (siehe auch S. 86–87 dieses Buches).

Die schwedischen Ansprüche an Denaturierungs-Holzgeist (Gesetz von 1890) sind genau dieselben wie die ursprünglichen deutschen von 1888.

Zum weiten Gebiete der chemischen Industrie Rußlands gehört unter anderem auch die Holzdestillation. Diese Industrie, welche in den waldreichen Gegenden Rußlands seit jeher zu Hause war, hatte fast immer den Charakter der Hausindustrie und ist fast in allen Teilen des Reiches anzutreffen, am häufigsten aber im europäischen Rußland. Die Produkte derselben bildeten früher einen Exportartikel Rußlands. In der Gegenwart ist diese Industrie nicht mehr so lohnend wie früher, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß sie in naher Zukunft, nach Fertigstellung der Nordbahn, von neuem aufblühen wird. **Rufsland.**

Von den zahlreichen Fabrikaten, welche bei der Holzdestillation erhalten werden, sind zu nennen: Teer, Essigsäure, Kienöl, Holzgeist, Pech, Kohle u. a. Von diesen gelangen einige auf den Markt in der Form, wie dieselben bei der einfachen Herstellungsweise erhalten werden, während andere noch einer weiteren Verarbeitung unterliegen. Es werden meist nur die schwer flüchtigen und festen Produkte verwertet, während die leicht siedenden (Methyl) sich verflüchtigen und verloren gehen. Je nach dem eigentlichen Zweck des Unternehmens werden verschiedene Holzarten der Destillation unterworfen und kommt für Gewinnung von Kienöl das Nadelholz, dagegen zur Gewinnung von Essigsäure und deren Salze das Laubholz in Betracht.

Die Teererzeugung, welche ihren Hauptsitz in Archangel, Wologda und den benachbarten Gouvernements hat, liegt aber, wie schon gesagt, jetzt bedeutend darnieder und soll eine der hauptsächlichsten Ursachen für den Rückgang dieser Industrie in der eingetretenen Verbilligung der Schmieröle aus Petroleum zu suchen sein.

Die Aufarbeitung der wässerigen Produkte der Holzdestillation könnte ebenfalls lohnend werden, da die Nachfrage nach den verschiedenen Salzen der Essigsäure sich mit jedem Jahre steigert, jedoch würde

dieselbe Großbetrieb erfordern. Die Erzeugung von essigsaurem Kalk aus dem wässerigen Destillat geschieht bisher meist nur in sehr primitiver Weise in einer landwirtschaftlichen Betriebsart.

Die russischen Waldbauern sättigen den bei der Verkohlung erhaltenen Holzessig direkt mit Kalk und dampfen dann die Lauge ohne weiteres mit direktem Feuer zur Trockene ein. Das aus diesem Prozeß erhaltene Produkt stellt naturgemäß nichts weniger als handelsüblichen grauen Kalk von 80—82% dar, sondern es resultiert ein sehr unreiner holzessigsaurer Kalk von schwankendem Gehalte (45—60%), der auf Grund des analytisch ermittelten Essigsäuregehaltes zu niederem Preise an die nächstliegenden Essigsäurefabriken abgegeben wird.

Dagegen befassen sich in Russisch-Polen eine Anzahl von Fabriken mit Herstellung von Essigsäure, was hauptsächlich auf die bedeutende Zollerhöhung auf Essigsäure und essigsauren Kalk im Jahre 1891 zurückzuführen ist.

Dadurch ist eine Anzahl wohleingerichteter Fabriken entstanden, welche hauptsächlich aus Deutschland oder über Deutschland aus Amerika importierten holzessigsauren Kalk verarbeiten.

Einige Fabriken liefern 80 bis 82 prozentigen Holzkalk in guter Qualität, wodurch der Bezug aus Deutschland und Amerika in Abnahme begriffen ist.

Ausführliche Angaben über die russischen Holzverkohlungsverhältnisse finden sich in dem hochinterressanten Werke von Tokarsky.

Derselbe bereiste im Auftrage der russischen Regierung zum Studium der russischen Verkohlungsmethoden und behufs Anleitung zu rationelleren Arbeitsweisen die fraglichen Distrikte. Seine Beobachtungen und interessanten Abbildungen der rohen Arbeitsmethoden hat Tokarsky in einem Werke niedergelegt, dessen Studium viele anregende Momente gibt.

Bei Beurteilung der russischen Verhältnisse darf man nicht vergessen, wie ungemein schwierig die dortigen Transportverhältnisse sind. Die meiste Zeit des Jahres ist es nicht möglich, die Produkte auf den äußerst schlechten Wegen, die diese Bezeichnung kaum verdienen, per Achse zu transportieren, und man kann sich nur auf die Weise helfen, daß man die Güter — im Gewicht bis zu 2 Ctr. — Lastpferden, welche von dem Führer geritten werden, mittels besonderer Holzgestelle aufpackt.

Infolge dieser Transportverhältnisse hat es Rußland trotz seines immensen Holzreichtums und seiner billigen Lohnsätze nicht ermöglichen können, auf dem Weltmarkt als Lieferant für Holzverkohlungshalbfabrikate aufzutreten, und dies wird auch nicht eher möglich sein, als bis das Land durch Bahnen genügend aufgeschlossen ist.

Amerika. Wie schon an anderer Stelle hervorgehoben wurde, macht sich seit ungefähr 1880 in Deutschland und auch in anderen europäischen Ländern eine intensive Einfuhr von Holzkalk und Holzgeist aus Amerika

bemerkbar, die in den letzten zehn Jahren ganz bedeutende Dimensionen angenommen hat.

Von der Ausführung der Holzdestillation in Amerika ist bisher wenig in die Öffentlichkeit gekommen, und verdanke ich die auf Seite 68 angegebenen Arbeitsmethoden sowie die folgenden allgemeinen Notizen den mir freundlichst gegebenen Berichten des Herrn Ingenieur L. Meyer, i. Fa. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz.

Zur Verkohlung werden meistens Buche, Birke und Ahorn herangezogen, welche in großen Retorten von ca. 15 Rm. Fassungsraum dem Schwelprozeß unterworfen werden, wobei Naturgas als Heizmaterial dient, welches mit 3—10 cents pro 1000 Kubikfuß bezahlt wird.

Die Aufarbeitung des Holzessigs wird nicht in einer Operation im Dreiblasensystem, sondern in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Operationen in der Weise vorgenommen, daß man den rohen Holzessig zunächst einfach umdestilliert, den so gewonnenen, methylhaltigen Holzessig in besonderen Rührwerken mit Kalk neutralisiert, dann die neutrale Kalkacetatlösung von Methyl durch Rektifikation befreit und endlich die restierende Kalklauge eindampft.

Als Einheit für Berechnung der Holzmasse dient 1 cord = 3 Rm.

Die Ausbeuten aus Buchenscheitholz werden wie folgt angegeben:

1 cord = 3 Rm. = 1440 kg liefert
16 kg Holzgeist von 100 %
90 „ Holzkalk „ 82 %
450 „ Holzkohle

so daß pro 1 Rm die respektable Ausbeute von:

5,3 kg Holzgeist von 100 %
30 „ Holzkalk „ 82 %
150 „ Holzkohle

resultiert.

Daraus geht hervor, daß diesen Ausbeuten ein sehr trockenes und sehr dichtes Holz zugrunde gelegen haben muß, wie dies in gleicher Qualität für unsere Verhältnisse unbekannt ist.

Die meisten der amerikanischen Anlagen gehören einer großen Vereinigung an, welche fast die gesamte Produktion und ebenso den sehr gut organisierten Vertrieb der Produkte in Händen hat.

Zollverhältnisse.

Was nun die Zollverhältnisse der Holzdestillationsprodukte anbelangt, so erheben von den Kulturstaaten Frankreich, Österreich, Schweden und Rußland einen Zoll auf essigsauren Kalk.

1. Frankreich erhebt 2 Frcs. pro 100 kg, und hat diese verhältnismäßig geringe Belastung dennoch genügt, Frankreich vom Veredelungsverkehr, welcher darin besteht, daß holzessigsaurer Kalk eingeführt wird und Produkte daraus, namentlich Essigsäure, exportiert werden, fast ganz aus-

zuschließen. Dieser Modus wird gegenwärtig besonders stark in Deutschland ausgeübt, wogegen Frankreich bisher im Ausland als Konkurrent in diesem Artikel nicht auftritt und nur Essig aus Wein exportiert.

2. Österreich hat einen Eingangszoll von 3 fl. auf essigsauren Kalk; da aber im Inland genügend essigsaurer Kalk erzeugt wird, so hat dieser Zoll wenig Erfolg und sind Gärungsessig und Essigsäure in Österreich nicht teurer wie anderwärts.

Nur die Regierung muß gewisse Produkte aus holzsaurem Kalk, deren sie bedarf, recht teuer bezahlen, ohne daß ihre Zolleinnahmen einen Ausgleich hierfür gewähren.

3. Rußland erhebt ca. 15 Mk. vom dz. essigsauren Kalk. Da die russische Erzeugung heute noch ungenügend ist, so ist dort auch die Essigsäure entsprechend teurer, und trotzdem hat dort die Essigessenz eine verhältnismäßig viel größere Verbreitung wie in Deutschland gefunden, weil ihr der Vorteil der großen Versendbarkeit zu gute kommt.

Die russische Industrie kann die hohen Säurepreise bezahlen, weil auch ihre Artikel heute durch Zölle geschützt sind. Der Zoll auf essigsauren Kalk in Rußland paßt also ganz gut in das dortige Zollsystem. Man darf aber auch nicht vergessen, daß dieses System die Ausfuhr technischer und besonders chemischer Produkte unmöglich macht.

4. In Schweden beträgt der Zoll 15% des Einkaufspreises.

5. Es ist ferner zu bemerken, daß Belgien, Holland, Italien und die Schweiz in den letzten Jahren ihre Zollgesetzgebung mit Rücksicht auf Essigsäure und essigsauren Kalk revidiert haben.

Diese haben hohe Zölle auf die Einfuhr reiner Essigsäure gelegt, um die Einfuhr besonders aus Deutschland zu unterbinden, was auch vollkommen gelungen ist. Aber keiner dieser Staaten, welche doch inländische Industrie groß ziehen wollen, hat es gewagt, einen Zoll auf essigsauren Kalk zu legen, und selbst fertige Essigsäure zu technischen Zwecken wird nur ganz geringfügig (1 Fr. pro dz.) verzollt.

Offenbar war man der Ansicht, daß ein hoher Zoll auf technische Essigsäure sehr leicht zu einem Kartell der inländischen Fabrikanten führen würde und daß dann durch hohe Essigsäurepreise andere Industrien schwer geschädigt würden.

Diese Erwägungen dürften doch auch für Deutschland nicht gleichgültig sein, und der von den Alkoholessigfabrikanten immer wieder in Vorschlag gebrachte Zoll auf Holzkalk entschieden abgelehnt werden, ebenso wie ein die deutsche Industrie schwer schädigender Zoll auf Rohholzgeist, welcher ganz ungerechtfertigt in Vorschlag gebracht worden ist.

Gestützt auf diese für Deutschland bisher günstigen Zollverhältnisse haben sich in Deutschland — ganz speziell in den letzten 10 Jahren — bedeutende Essigsäure-, Aceton- und Methylbetriebe entwickelt, die zu den größten der Welt zählen und den Weltmarkt beherrschen.

Und doch wollte es anfangs 1895, als — man möchte fast sagen spontan — sich in Kassel jenes Unternehmen gründete, welches den „Fabriken alten Systems“ den unmittelbaren Untergang prophezeite, scheinen, daß durch diese in erheblichem Umfange entstandene neue Konkurrenz und der damit verbundenen Preisdrückerei der Produkte bei steigenden Preisen des Rohmaterials ein Rückgang dieser Industrie unbedingt erfolgen mußte. Aber soweit ist es dank dem Zusammenhalten der sogenannten „alten Verkohler“ nicht gekommen, und nachdem nun vor kurzer Zeit endlich das ganze Schwindelgebäude dieser Aktiengesellschaft zu einem „Nichts“ zusammenbrach, ist neues Leben in die Holzverkohlungsindustrie eingezogen, und es wäre zu wünschen, daß die solide Basis dieses Industriezweiges nicht wieder durch ähnliche phantastische Gründungen und deren unsolide Konkurrenz gefährdet werden möge.

II.

Die Rohmaterialien der Holzdestillation.

Als Rohmaterial der Holzverkohlung dienen alle die Teile von Bäumen und Sträuchern, welche man im gewöhnlichen Leben und in der Technik zum Unterschied von der Pflanzenanatomie mit „Holz“ bezeichnet, also der Hauptsache nach das gesamte Baumaterial der Stämme und Äste.

Holzarten. Zum Verkohlen können fast alle Holzarten Verwendung finden, und wird die Verwendung der einen oder anderen Art in erster Linie durch den beabsichtigten Zweck, ob hauptsächlich Holzgeist und Essigsäure neben Holzkohle oder Terpentinöl und Teer als Hauptprodukte gewonnen werden sollen, und dann auch vor allen Dingen durch lokale wirtschaftliche Verhältnisse bedingt. Die Verschiedenartigkeit der Hölzer hat ihren Grund in dem anatomischen Bau des Zellgewebes und in der wechselnden Zusammensetzung der Zellsaftbestandteile.

Je nach der Dichtigkeit des Zellgewebes, dem spezifischen Gewicht des Holzes, der Größe seines Widerstandes bei der mechanischen Bearbeitung — seiner Festigkeit — unterscheidet man harte und weiche Hölzer und je nachdem Blattbelaubung neben einem vorwiegenden Gehalt an Extraktivstoffen im Zellgewebe oder Nadelbelaubung neben vorwiegend Harzbestandteilen und ätherischen Ölen im Zellgewebe vorhanden sind, unterscheidet man noch Laub- und Nadelholz, welch letzteres auch durch die ganz charakteristische Form des Zellgewebes von den übrigen Holzarten unterschieden ist.

Nach der Härte ordnen sich die Hölzer in folgender Weise:

sehr hart:	Weißdorn,
hart:	Ahorn, Hainbuche, Wildkirsche,
ziemlich hart:	Eiche, Zwetsche, Robinie, Ulme,
etwas hart:	Buche, Nußbum, Birnbaum, Apfelbaum, Edelkastanie,
weich:	Fichte, Tanne, Kiefer, Lärche, Erle, Birke, Roßkastanie,
sehr weich:	Linde, Pappel, Weidenarten.

Ausbeuten aus verschiedenen Holzarten. Vergleichen wir nun die in folgender von Senfft bearbeiteter Tabelle zusammengestellten Ausbeuten an Destillationsprodukten aus verschiedenen Hölzern, so zeigt sich, daß die Laubhölzer eine höhere Essigsäure- und Methylausbeute, die Nadelhölzer dagegen eine höhere Teerausbeute erzielen lassen, die Kohleausbeute aber bei allen Holzarten gleichartiger ist. Daraus und aus den weiter unten beschriebenen Eigentümlichkeiten der einzelnen Holzarten leitet sich die Verwendung derselben für die Verkohlung ohne weiteres ab.

Alle Holzarten sind somit gleichmäßig gut für Gewinnung der Holzkohle. Laubhölzer werden hauptsächlich zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure und Holzgeist, die Nadelhölzer dagegen zum Zwecke der Gewinnung von Terpentinöl, Teer und Kohle verarbeitet.

Anatomie des Holzes. Treten wir nun noch kurz den äußeren Merkmalen des gefällten Holzes näher, so beobachtet man auf dem Querschnitt folgende Schichten:

In der Mitte liegt das aus ziemlich lockerem Zellgewebe bestehende Mark, durch dessen Schwindung in älteren Bäumen oft Hohlräume entstehen. Um das Mark herum lagert sich der sogenannte Holzkörper, der nur durch die Markstrahlen in radialer Richtung unterbrochen wird. Diese Holzmasse ist aus der Tätigkeit des Bildungsgewebes (Cambium) hervorgegangen. Dasselbe hat seinen Sitz zwischen dem Holze und dem Baste und erfüllt die Aufgabe, alljährlich den zwischen ihm und dem Mark gelegenen, aus Tracheiden, Holzfasern, Holzparenchym und Markstrahlen bestehenden Holzkörper zu verdicken. Diese Holzneubildungen besorgt das Cambium nicht regelmäßig, indem während der Zeit der Saftfülle — also im Frühjahr — die Holzelemente weiter, größer und dünnwandiger, im Herbste dagegen mehr eng, aber dickwandiger gestaltet werden.

Dieses periodische Wachstum prägt sich auf dem Querschnitt des Holzes sehr deutlich in Form der sogenannten Jahresringe aus, welche durch den schroffen Wechsel der Beschaffenheit im Frühjahrs- und Herbstholz entstehen. Die Breite dieser Jahresringe ist nun je nach Alter, Standesortsbeschaffenheit etc. verschieden.

Hölzer mit breiten Jahresringen nennt man grobjährig, solche mit feinen Jahresringen feinjährig, und sind erstere weniger fest als die letzteren. Außer den Jahresringen im Holzgewebe tritt durch die verschiedene Beschaffenheit der älteren und jüngeren Hölzerpartien eine weitere Differenzierung der Holzmasse ein, und zwar ist das ältere Holz — Kernholz — durch größere Härte, und nicht selten durch dunklere Farbe von dem jüngeren Splint unterschieden, der aus noch lebensfähigen Organen besteht und sich an der Leitung und Aufspeicherung der Stoffe beteiligt.

Der Holzkörper selbst wird nach außen hin durch die im gewöhnlichen Leben als Rinde bezeichnete Schicht abgegrenzt, jenem Gewebe-

Ausbeuten an Holzdestillaten nach Versuchen von Senfft.

a — langsame Verkohlung. b — schnelle Verkohlung.

		Gesamt-Destillat in kg	Teer kg	Essig		Essigsäure-Ausbeute kg	Kohle		Gase kg
				Ausbeute kg	Säuregehalt %		Ausbeute kg	Gewichtszunahme %	
1. Carpinus Betulus L., Stamm, gesund.	a	52·04	4·75	47·65	13·50	6·43	25·37	6·09	22·23
	b	48·52	5·55	42·97	12·18	5·23	20·47	10·03	31·01
2. Rhamnus frangula L., geschälte Stämmchen, gesund	a	52·79	7.58	45·21	13·38	6·05	26·50	5·09	20·71
	b	45·38	5·15	40·23	11·16	4·49	22·53	6·85	32·09
3. Alnus glutinosa Gaertn., Stamm geschält, gesund	a	50·53	6·39	44·14	13·08	5.77	31·56	6·29	17·91
	b	47·76	7·06	40·70	10·14	4·13	21·11	9·52	31·13
4. Betula alba L., Stamm, gesund . .	a	51·05	5·46	45·59	12·36	5·63	29·24	1·29	19·71
	b	42·98	3·24	39·74	11·16	4·43	21·46	7·37	35·56
5. Sorbus aucuparia L., Stamm, gesund.	a	51·54	7·43	44·11	12·60	5·56	27·84	4·62	20·62
	b	46·40	6·41	39·99	10·41	4·16	20·20	8·72	33·40
6. Fagus silvatica L., Stamm, gesund .	a	51·65	5·85	45·80	11·37	5·21	26·69	4·61	21·66
	b	44·35	4·90	39·45	9·78	3·86	21·90	8·45	33·75
7. Fagus silvatica L., Ast, gesund . .	a	49·89	4·81	45·08	11·40	5·14	26·90	5·95	23·92
	b	43·14	2·90	40·24	10·89	4·38	21·30	8·99	35·56

8. Populus tremula L., Stamm, gesund .	a	47·44	6·19	40·54	12·57	5·10	25·47	—	27·09
	b	46·36	6·91	39·45	11·04	4·36	21·33	—	32·31
9. Fagus silvatica L., Ast, brandig . .	a	51·31	3·56	47·75	10·08	4·81	23·23	7·56	25·46
	b	47·32	5·99	41·33	8·88	3·67	20·98	—	31·70
10. Quercus robur L., Stamm, gesund. .	a	48·15	3·70	44·45	9·18	4·08	34·68	4·67	17·17
	b	45.24	3·20	42·04	8·19	3·44	27·73	6·36	27·03
11. Pinus Abies L., Stamm, gesund . .	a	45·37*)	4·42	40·95	6·66	2·73	30·27	4·85	24·36
	b	51·75	9·77	41·98	5·70	2·39	24·18	6·98	24·07
12. Pinus Larix L., Stamm, gesund . .	a	51·61	9·30	42·31	6·36	2·69	26·74	8·08	21·65
	b	43·77	5·58	38·19	5·40	2·06	24·06	8·72	32·17
13. Pinus Abies L., Stammanbruch . .	a	46·92	5·93	40·99	5·61	2·30	34·30	4·82	18·78
	b	46·35	6·20	40·15	4·44	1·78	24·24	9·63	29·41
14. Pinus Abies L., Ast, gesund . . .	a	46·34	8·13	38·21	5·82	2·22	25·55	9·33	28·11
	b	43·85	5·44	38·41	4·20	1·61	23·35	9·93	32·80
15. Pinus Abies L., Borke	a	40·53	6·99	33·54	3·34	1·12	30·24	—	29·23
	b	37·80	5·36	32·44	2·64	0·86	31·59	—	30·61

*) Nicht vollständig durchkohlt.

komplex, welcher dem im Dickenwachstum begriffenen Stamme als Schutzmantel — Periderm — dient.

Zwischen diesem und dem Cambiumring findet sich noch eine anatomisch scharf gekennzeichnete Gewebeschicht, nämlich das aus langen, biegsamen Zellen bestehende Bastgewebe, dessen vielfache industrielle Ausnutzung bekannt ist.

Das Periderm setzt sich aus dem „Kork“ und einem fortwachsenden Bildungsgewebe zusammen — dem Phellogen. Indem von letzterem bewirkte Korkneubildungen außerhalb liegenden Gewebeteilen die Wasserzufuhr abschneiden, entstehen jene ausgetrockneten, als Borke bezeichneten Gewebemassen.

Je nachdem nun diese Korkentwickelung schwach oder mächtig ist, zeigen die Stämme eine glatte Rinde mit dünner Korkhaut, wie die Buche, Hainbuche, Weißtanne, oder einen rissigen dicken Korkmantel, wie die Korkeiche.

Chemie der Holzmasse. Die chemische Grundlage des Holzes bildet die sogenannte Cellulose $C_6H_{10}O_5$ (mit 44 % Kohlenstoff) und die in ihrer Zusammensetzung noch nicht näher bekannte kohlenstoffreichere, als Lignin oder Sklerogen $C_{19}H_{24}O_{10}$ bezeichnete, wahrscheinlich aus mehreren chemischen Verbindungen bestehende Substanz. Außerdem findet man in den diversen Holzarten Eiweißkörper, Stärke, Dextrin, Zucker, Gerbsäure, Farbstoffe, Harze, ätherische Öle, Mineralstoffe, Wasser etc.

Trotz dem Vorkommen dieser, elementar durchaus verschieden zusammengesetzten Verbindungen im Holz, zeigt dasselbe in seiner elementaren Zusammensetzung meist wenig Unterschiede, was darauf zurückzuführen ist, daß die Hauptgrundmasse der Hölzer überwiegend aus Cellulose besteht, welche als einheitlich chemisches Produkt stets dieselbe Zusammensetzung zeigt.

So kann man als mittlere Zusammensetzung etwa annehmen bei:

	C	H	O
Laubholz	49,59 %	6,22 %	44,18 %
Nadelholz	50,49 „	6,25 „	43,25 „
Im Durchschnitt beider .	49,87 „	6,21 „	43,89 „

abzüglich des Gehaltes an Stickstoff und Asche, und ist noch hervorzuheben, daß die Rinde meistens einen relativ größeren Aschegehalt aufweist, als der Holzkörper.

Violette und Saussure fanden in:

Eichenholz, geschälte junge Zweige = 0,4 % Asche
„ Rinde grüner Zweige = 6 „ „
Stammholz . . . . . = 0,2 „ „
Rinde vom Stammholz . . . . . = 6 „ „

Von diesen Aschebestandteilen spielt der Phosphorsäuregehalt deshalb eine gewisse Rolle, weil derselbe für die für den Hochofenbetrieb bestimmte Holzkohle Bedeutung hat.

Wassergehalt des Holzes. Neben der Cellulose bildet Wasser den Hauptbestandteil der gesamten Holzmasse und zwar macht dieses Wasser wiederum den Hauptbestandteil des bei der Pflanzenernährung so wichtigen Zellsaftes aus, ein Produkt, welches die oben genannten so verschiedenartigen Reservestoffe der Pflanze teils in Lösung, teils in Suspension mit sich führt.

Da für den Holzverkohlungsprozeß dem Wassergehalt der diversen Hölzer eine ganz besondere praktische Bedeutung zukommt, so ist es erforderlich, diesem nie fehlenden Holzbestandteile etwas näher zu treten. Dem Wassergehalt des Holzes kommt in zweierlei Hinsicht eine Rolle zu, indem sowohl die Verdampfung des Wassers vor dem eigentlichen Verkohlungsprozeß, als auch die Verdünnung des Holzessigs einen nicht unbedeutenden Mehraufwand von Brennmaterial und Zeit erfordert.

Ein zweiter Übelstand stark wasserhaltigen, also frischen Holzes liegt darin, daß solches von dem Rindengewebe noch völlig umgeben ist. Hierdurch wird das Eindringen der Verkohlungswärme und das Austreten der Destillate erschwert, und auch Veranlassung gegeben zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

Der Wasser- oder Feuchtigkeitsgehalt des Holzes, die Veränderlichkeit des ersteren, welche zugleich die Veränderlichkeit der Dichte zur unmittelbaren Folge hat, die Dichte selbst, sowie die Veränderlichkeit des Volumens, welche ebenso wie die Veränderlichkeit des Gewichtes mit der Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes zusammenhängt, bilden wichtige Faktoren bei Beurteilung des Holzes. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Dichte, H_2O-Gehalt, Volumen und Gestalt derart, daß jede Änderung in der einen Richtung eine Änderung in allen anderen unbedingt nach sich zieht.

Allgemein gültige Zahlen für den Wassergehalt frisch geschlagener Hölzer lassen sich naturgemäß nicht aufstellen, denn je nach

der Jahreszeit, der Holzart, dem Standort und dem Alter

ist der Wassergehalt durchaus verschieden.

Im Frühjahr und im Sommer ist die Saftmenge größer als im Winter, besonders im Frühjahre, wo ja bekanntlich viele Bäume (z. B. die Birke) ohne allen äußeren Reiz den überschüssigen Saft ausscheiden, und ist daher im Winterhalbjahre die beste Fällungszeit für die zum Brennen oder Verkohlen bestimmten Hölzer. Bei fettem, fruchtbarem Boden, günstigen klimatischen Verhältnissen ist das Wachstum der Bäume üppiger, die Jahresringe werden größer, die Gefäße weiter, und schwinden solche Bäume in der Verkohlungshitze bedeutender, geben deshalb weniger und leichtere Kohle als solche, die infolge entgegengesetzter Einflüsse ein schwereres und dichteres Gefüge erhalten haben. Kohle von solchen Bäumen ist immer besser.

Junges Holz ist naturgemäß saftreicher, also weniger zum Verkohlen geeignet als älteres, doch bringt auch ein zu hohes Alter Nachteile mit sich. So sondern sich beim Verkohlen von Buchenholz von hohem Alter

die Längsfasern des Holzes scharf ab, die Kohle wird rissig und gibt beim Transport und der Lagerung mehr Stübbe.

Endlich ist noch hervorzuheben, daß auch Stamm, Wurzelspitzen und Astholz einen Unterschied im Saftgehalt erkennen lassen, ebenso treten Differenzen des Wassergehaltes zwischen Kern und Splint auf.

Folgende Tabelle zeigt den Wassergehalt verschiedener Hölzer, und zwar zeigt Spalte 1 den aus 12 Monatsbeobachtungen berechneten Jahresdurchschnitt, Spalte 2 in einzelnen Fällen beobachtete Extreme:

100 Teile frisches Holz enthalten in %:

	1.	2.		1.	2.
Kiefer	61	15—64	Saalweide	42	30—49
Fichte	56	11—57	Buche	39	20—43
Linde	52	36—57	Ahorn	39	27—49
Schwarzpappel	52	43—61	Hainbuche	37	22—41
Lärche	50	17—60	Eiche	35	22—39
Erle	50	33—58	Zwetsche	34	19—39
Roßkastanie	48	37—52	Ulme	34	24—44
Birke	47	24—53	Robinie	29	12—38
Apfelbaum	43	34—52	Esche	27	14—34

Schütte u. Hartig dagegen fanden:

	Wasser in %		Wasser in %
Hainbuche	18,6	Rotbuche	39,7
Saalweide	26	Erle	41,6
Ahorn	27	Espe	43,7
Vogelbeere	28,3	Ulme	44,5
Esche	28,7	Rottanne	45,2
Birke	30,8	Linde	47,1
Eiche	34,7	Ital. Pappel	48,2
Stieleiche	35,4	Lärche	48,6
Weißtanne	37,1	Baumweide	50,6
Roßkastanie	38,2	Schwarzpappel	51,8
Kiefer	39,7		

Nach Chevandiers Untersuchungen zeigen die Holzarten folgenden Wechsel im Wassergehalte in Gewichtsprozenten angegeben:

Holz	Geklobenes Stammholz				Starkes Astholz				Schwaches Astholz			
	Monate nach dem Fällen:											
	6	12	18	24	6	12	18	24	6	12	18	24
Rotbuche	23,34	19,34	17,40	17,74	33,48	24	19,8	20,32	30,44	23,46	18,60	19,95
Eiche	29,63	23,75	20,74	19,16	31,2	26,90	24,55	21,09	32,71	26,74	23,35	20,28
Weißbuche	24,08	20,18	18,77	17,94	31,38	25,89	22,33	19,30	27,19	23,08	20,60	18,59
Birke	23,28	18,10	15,98	17,17	37,34	28,99	24,12	21,78	39,72	29,01	22,73	19,52
Tanne	28,56	16,65	14,78	17,22	28,29	17,41	15,09	18,66	33,78	16,87	15,21	18,09
Fichte	29,31	28,54	15,81	17,76	35,30	17,59	15,72	17,39	41,49	18,67	15,63	17,42

Diese so verschiedenen Zahlen obiger Tabelle lehren, daß von einer Normierung des Wassergehaltes frisch geschlagenen Holzes nicht wohl die Rede sein kann, daß sich aber nach einer gewissen Zeit des Fällens und Lagerns der Wassergehalt der verschiedenen Hölzer auf eine ziemlich konstante Zahl einstellt, nämlich annähernd 20 %.

Bei der Verkohlung des Holzes spielt der mehr oder weniger hohe Wassergehalt eine bedeutende Rolle, und zwar ist ein Holz um so geeigneter zur Verkohlung, je geringer dieser Wassergehalt ist. Hoher Wassergehalt bedingt, wie schon erwähnt, nicht nur eine wesentlich größere Verdünnung des Destillates, sondern ist auch insofern nachteilig, als das Verdampfen dieses Wassers einen Mehrverbrauch an Brennmaterial erfordert und die Verkohlung unnötig verlängert.

Zur Erlangung befriedigender Resultate ist darum ein gutes Austrocknen des zum Verkohlen bestimmten Holzes Hauptbedingung.

Um also von Anfang an ein möglichst wasserarmes Holz zu erhalten, wird die Fällung des Holzes — wie schon gesagt — am besten im Winterhalbjahre vorgenommen, da in dieser Jahreszeit das Holz am saftärmsten ist, wie dies z. B. auch aus Schüblers Versuchen hervorgeht.

Derselbe fand an Prozenten Wasser

	Ende Januar	Anfang April
im Eichenholz:	28.8	38.6
„ Ahornholz:	33.6	40.3
„ Tannenholz:	52.7	47.1 61.—

Im Winterholz ist also nicht nur weniger Wasser enthalten, sondern auch die Menge der vorhandenen Extraktivstoffe (Salze, organische Verbindungen etc.) ist eine geringere. Da diesen Körpern nun zweifelsohne hygroskopische Eigenschaften zukommen, so wird ein an diesen Stoffen relativ armes Holz leichter austrocknen und nicht so dem sogenannten „Werfen“ ausgesetzt sein, als ein daran reiches. Das Auslaugen — also die Entfernung der hygroskopischen Extraktivstoffe des Holzes — sichert daher gegen das „Werfen“, und tatsächlich ist bekannt, daß geflößte Hölzer oder auch solche, welche vor dem Austrocknen eine Zeitlang der Witterung ausgesetzt waren, mit größerer Sicherheit als Nutzholz verarbeitet werden können.

Es ist deshalb erforderlich, das Holz vor dem Verkohlungsprozeß soweit vom Wasser zu befreien, als der hierfür verwandte Kostenaufwand im Verhältnis zum Nutzeffekt steht.

Lufttrockenes Holz. Setzt man das Holz einer erhöhten Temperatur aus, so gelingt es, dasselbe gänzlich von seinem Wassergehalt zu befreien, allein diese Art und Weise des Trocknens ist infolge des Brennmaterialaufwandes und der hohen Kosten einer derartigen geräumige

Trockenanlage bisher rationell nicht möglich gewesen. Vielmehr muß man sich damit begnügen, das Holz auf jenen Grad der Trockenheit zu bringen, welchen man wald- oder lufttrocken nennt.

Diesen Grad der Trockenheit — für unsere klimatischen Verhältnisse annähernd 20 % — erreicht man dadurch, daß man das Holz in zerkleinertem Zustande, also in Form von Scheiten, Knüppeln etc. zu Haufen stapelt, und diese an möglichst trockenen und luftigen Orten bis zu ihrer Aufarbeitung 1—2 Jahre lagern läßt.

Diese Holzhaufen werden so geschichtet, daß die Luft genügend Durchgang findet und dieselben durch dachförmige Anordnung der oberen Scheite und durch quergelegte untere Scheite gegen atmosphärische Niederschläge und Bodennässe möglichst geschützt sind.

Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre und der Luftbewegung, je nachdem das Holz in luftigem Schlage oder in engem, feuchtem Tale lagert, je nach der Temperatur, dem Zerkleinerungsgrad des Holzes, der Holzart, der Menge der Rindenmasse etc. wird dieser Zeitpunkt der Lufttrockenheit früher oder später erreicht.

Im allgemeinen läßt sich wohl sagen, daß die Lufttrockenheit eintritt, wenn das Holz zweimal der Märzluft exponiert war. Dabei besitzt es dann nicht nur den möglichst niederen Wassergehalt, sondern die atmosphärischen Einflüsse haben auch noch ein anderes Stück Arbeit geleistet — nämlich die Rinde zu einem großen Prozentsatz abgeschuppt.

Dieser Austrocknungsprozeß bleibt aber nicht ohne Einfluß auf die Raummenge des Holzes, es tritt Volumenverminderung ein, das Holz schwindet, eine Erscheinung, welche als „Werfen“ des Holzes bekannt ist.

Es ist darum nötig, schon beim Aufklaftern des frisch gefällten Holzes auf das Schwindmaß Rücksicht zu nehmen, und die Aufklafterung entsprechend zu erweitern, indem man die Höhe des Raummeters auf ca. 1,1 m bemißt, wodurch nach Erreichung der Lufttrockenheit das richtige Maß erreicht wird.

Spezifisches Gewicht. Gewicht von 1 Rm. Derbgehalt. Obgleich das spezifische Gewicht der kompakten Holzmasse an und für sich höher als 1 liegt, so schwimmt doch das Holz infolge der darin enthaltenen Luft gewöhnlich auf dem Wasser.

Für die Praxis haben die das absolute spezifische Gewicht angebenden Zahlen wenig Wert, um so mehr aber die Zahlen, welche das Gewicht eines Raummaßes Holz, wie es der Forstbetrieb liefert, angeben.

Als Einheit im Brennholzhandel gilt, wie schon oben angeführt, der Raummeter, daß heißt 1 cbm geschichtetes Holz inkl. der unvermeidlichen Zwischenräume.

Folgende Tabelle zeigt das Gewicht von 1 Rm verschiedener Holzarten.

Ein Raummeter Holz wiegt	kg
Steineiche (Stammholz)	380
Stieleiche „	359
Eiche (beide Arten gemischt) Stammholz	371
„ „ „ „ Astholz	317
„ „ „ „ Reisigholz	277
Rotbuche (Stammholz)	380
„ (Astholz)	314
„ (Reisigholz)	304
Birke (Stammholz)	338
„ (Stamm- und Astholz gemischt)	332
„ (Reisigholz)	318
„ (Reisigholz ganz dünn)	269
Weißbuche (Stammholz)	370
„ (Stamm- und Astholz gemischt)	361
„ (Reisigholz)	313
„ (Reisigholz ganz dünn)	298
Erle (Stammholz)	293
„ (Stamm- und Astholz gemischt)	291
„ (Reisigholz)	283
Zitterpappel (Stamm- und Astholz gemischt)	273
Weide „ „ „ „	285
„ (Reisigholz)	276
Tanne (Stammholz)	277
„ (Astholz)	287
„ (Reisigholz)	312
Fichte (Stammholz)	256
„ (Astholz)	281
„ (Reisigholz)	283

Diese teilweise niedrig bemessenen Zahlenangaben sind aber für die Praxis nur bedingt richtig, da 1 Rm Holz je nach der Beschaffenheit der Stücke und den mehr oder weniger großen Zwischenräumen innerhalb der aufgestapelten Holzmasse ein verschiedenes Gewicht aufweist. Das Gesamtgewicht der im Rm enthaltenen Holzmasse — der sogenannte Massen- oder Derbgehalt — ist den Ausbeutezahlen an Kohle etc. direkt proportional und geht hieraus hervor, daß dieser Massengehalt beim Ankauf von Holz eine bedeutende Rolle spielt.

Derselbe ist nun sowohl für verschiedene Holzarten als auch für gleiche Holzarten durchaus nicht gleich und abhängig von der relativen Trockenheit, Gestalt, Länge und Dicke der einzelnen Holzstücke, dem Schwindmaß, Standort, der Jahreszeit, dem Klima, der örtlichen Lage im Baume, dem Wassergehalt, der mehr oder weniger geschickt ausgeführten Schichtung und den Fehlerquellen der niemals einwandfreien praktischen Messungsmethoden.

Die Dichte eines Holzes wird also in erster Linie durch das prozentuale Verhältnis zwischen den Hohlräumen und der festen Substanz inner-

halb des Holzes bedingt und wiederum spielen die Jahresringe bei Beurteilung der Holzdichte eine Rolle insofern, als Holzarten mit engen Jahresringen auch immer die relativ schwersten sind. Während nun bei ringporigen Hölzern gerade das Gegenteil obwaltet, haben bei zerstreutporigen Hölzern die Jahresringe einen geringeren Einfluß auf die Holzschwere. Aber auch diese Sätze können nicht als Grundsätze aufgefaßt werden, indem dieselben durch die Verschiedenartigkeit der Einflüsse von Standort, Wärme, Licht, Nahrungs- und Wassergehalt des Bodens etc. sehr variiert werden können. Der feuchte Boden gibt fast immer breitringiges Holz von minder guter Beschaffenheit, und dies gilt sowohl für Nadel- als auch für Laubholz. Fruchtbarer Boden dagegen gibt breitringiges Holz von guter Qualität, und während dies besonders bei Buche und Eiche zu beobachten ist, gedeiht Nadelholz weniger gut unter diesen Verhältnissen.

Wie schon erwähnt, zeigen die aus verschiedenen Höhenlagen des Baumes entnommenen Holzteile auch eine verschiedene Dichte. Astholz ist meistens schwerer wie Schaftholz, Wurzelholz — mit Ausnahme des Wurzelhalses und der harzreichen Wurzelhölzer der Nadelbäume — meistens leichter als dieses, und zwar je dünner dasselbe, um so leichter ist es. Maserwuchs, wimmriger Wuchs, gesunde Wundnarben, Astknoten, Überwallungsharze etc. erhöhen die Schwere bedeutend. Bei gleichen Jahresringen ist trockenes Kernholz meist leichter als Splint (wie bei Buche, Eiche), doch tritt auch das Gegenteil ein, wie bei Kiefer, oder es sind beide gleich wie bei Fichte. Verschiedentlich ausgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß die Dichte der einzelnen Holzpartien am Baume mit der relativen Höhenlage der Teile abnimmt.

Da sich also durch die verschiedenartigen Einflüsse auf die Holzdichte für das Gewicht eines Kubikmeter geschichteten Holzes keine maßgebenden Zahlen aufstellen lassen, so ist man zur Wertschätzung des Holzes auf rein praktische Erfahrungen angewiesen.

Folgende Zahlen, welche einer Verschmelzung von Forsttabellen mit praktisch erzielten Werten entstammen, geben brauchbare Anhaltspunkte zur Berechnung des Derbgehaltes eines Rm geschichteten Holzes.

Der Derbgehalt eines Rm beträgt:

bei	Brennscheite	I. Cl.		= ca.	0,68	Festmeter
„	„	II. Cl.		= „	0,64	„
„	Rollen	100/200 mm	Durchmesser	= „	0,72	„
„	„	150/200 „	„	= „	0,70	„
„	Prügel	100/150 „	„	= „	0,68	„
„	„	70/100 „	„	= „	0,64	„
„	„	40/80 „	„	= „	0,5—0,42	„

Diese Zahlen können aber nur Anhaltspunkte zur Schätzung des ungefähren Wertes sein, denn sie sind nicht nur vom Ausmaß, sondern

auch von der Verschiedenheit der Durchmesser der einzelnen Stücke, vom Gerad- oder Krummsein, von der Art des Aufsetzens, von der Ästigkeit, Rindenstärke und Holzgattung abhängig.

Da schwache Hölzer nicht nur einen geringeren Festgehalt besitzen, sondern im Verhältnis zur Holzmasse auch relativ markreich sind, so wird in den meisten Fällen die Verwendung solcher Hölzer zum Verkohlen keine Vorteile bieten, auch schon wegen der zu erwartenden kleineren Kohlen.

Einkauf, Abfuhr und Stapelung des Holzes. Der Ankauf von Holz geschieht meistens durch:

Kauf des Holzes im stehenden Baum oder durch
Kauf des geschlagenen Holzes.

Während das Verfahren, die Holzernte auf dem Stock zu verkaufen, in den meisten größeren staatlichen Forsthaushaltungen für unzulässig erachtet wird, weil dasselbe nicht nur die Kontrolle der geschätzten Holzmasse erschwert, sondern auch Unterschleife eher ermöglicht, kommt in Privatforsten dieser Modus häufig vor, und für Stock- oder Wurzelholz ist dieses Verfahren fast immer gebräuchlich. Selbstredend kann einen derartigen, auf reiner Schätzung des Wertes beruhenden Kauf nur ein ganz erfahrener Holzkenner eingehen, der nicht nur mit der Holzmaßkunde genau Bescheid weiß, sondern auch versteht, die Ernte bestens zu sortieren. In diesem Falle, und wenn dem Käufer billige Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, wie dies bei ländlicher Bevölkerung während des meist verdienstlosen Winterhalbjahres der Fall ist, kann dieser Weg der Rohmaterialbeschaffung von großem Nutzen sein.

Im allgemeinen jedoch überläßt man das Schlagen und Sortieren des Holzes den Forstverwaltungen und kauft von diesen das Holz auf dem Wege der öffentlichen Auktionen oder schließt mit ihnen auch wohl Kontrakte auf Lieferung ganz bestimmter Sortimente der jeweiligen Holzernte ab.

Das Anbringen des Holzes an die Stapelplätze resp. zu den an fahrbaren Waldwegen liegenden Abfuhrstellen wird in der verschiedensten Weise ausgeführt. Bald wird das Holz durch Menschen oder Lasttiere geschleift, bald kommen sowohl im Sommer wie im Winter schlittenartige Einrichtungen zur Verwendung, oder man wendet wie im Hochgebirge die sogen. Riesen an, oder es wird auch geflößt oder getriftet, und endlich kann man für die Holzbringung auch mit Vorteil die Waldeisenbahnen benutzen.

Die aufzustapelnden Holzmassen müssen gut und dicht zwischen fest eingeschlagenen Seitenstützen mit richtiger Scheitlänge gelegt werden, und meistens gibt man in Rücksichtnahme auf den Schwund in der Höhenbemessung ca. 10 cm zu — das sogen. Darrscheit.

Ast- und Reisholz werden gewöhnlich in Wellen gebunden oder auch in Rm zusammengelegt, stärkere Knüppel dagegen pflegt man als sogen. Reiserknüppel fast immer ins Raummaß zu setzen.

Eine Welle hat eine Länge von 1 m und einen Umfang von 1 m, und werden die Wellen nach Wellenhunderten verkauft.

Das durch Handarbeit oder Sprengmittel zerkleinerte Stockholz wird ebenfalls in Rm gesetzt, wobei besondere Sorgfalt auf gutes Schichten zu verwenden ist, und zwar wendet man als Maße nicht 1000 mm lang, 1000 mm hoch und 1000 mm breit, sondern 2000 mm lang, 1000 mm hoch und 500 mm breit an, weil dadurch Undichtigkeiten und Lücken im Aufbau am besten erkannt werden.

Auch bei diesem Holz muß auf gute Sortierung gehalten werden, so daß anbrüchiges und gesundes Holz nicht zusammengelegt werden darf.

Nach erfolgter Aufstapelung und event. Abnahme seitens der Forstverwaltungen wird das Holz von den Abfuhrstellen nach dem Fabrikhofe transportiert und hier in großen Stapeln bis zur Verwendung gelagert. Diese Abfuhr geschieht in den meisten Fällen durch Holzfuhrwerke, doch kommen bei größeren Anlagen, zumal wenn bestimmte Waldkomplexe zu verarbeiten sind, auch mit Vorteil Waldeisenbahnen, Eisenbahnen oder auch Wasserwege in Betracht, welche sämtlich die Transportkosten wesentlich verbilligen.

In den weitaus meisten Fällen jedoch geschieht die Holzabfuhr durch Geschirr, und wird man hierfür natürlich die Jahreszeiten wählen, in denen die Wege fest und die Fuhrlöhne billig sind.

Auf dem Fabrikhofe wird das Holz alsdann, um es lufttrocken werden zu lassen, in großen Haufen aufgestapelt.

Dabei nimmt man nochmals eine Sichtung vor, indem Scheite nachgespalten und verputzt werden und vor allen Dingen anbrüchiges Holz ausgeschieden wird, da dasselbe sowohl an Destillaten wie auch an Kohle geringere Ausbeuten liefert und man auch zu fürchten hat, daß während der Lagerzeit von 1—2 Jahren der Holzvorrat durch Übertragung der Fäule eine besondere Neigung zum Anbrüchigwerden erhält.

An und für sich hält sich das im Winterhalbjahr gefällte Holz ohne weitere Vorbereitung in 1 m langen Rollen mehrere Jahre, wenn dasselbe in meist von Ost nach West ziehenden Reihen von 3—5 m Höhe im Freien auf nicht naßgrundigem Holzhof gelagert wird, wobei man zwischen je 2 Reihen Gänge von ca. $1^1/_2$ m Breite läßt.

Wenn zwar unter solchen normalen Umständen ein Holzlager vor dem Verderben möglichst gesichert ist, so können doch die aufgehäuften Vorräte durch Käfer und Fäulnis gefährdet werden.

Die durch Fäulnis bedingten Holzkrankheiten wie Ringschale, Rotfäule, Weißfäule, Grünfäule, Wundfäule, Hausschwamm, deren genaue Kenntnis wir den ausgezeichneten Arbeiten Professors Dr. R. Hartig

100359

(Lehrbuch der Baumkrankheiten, Berlin, Julius Springer 1889) verdanken, geben sich im Entstehen meistens durch eine Blaufärbung zu erkennen.

Nach Hartig wird dabei die Pflanzenzelle unter Bildung von Wasser, Alkohol, ätherischen Ölen etc. total verändert; es tritt teils Resorbtion der incrustierenden Substanz, teils aber auch Extraktion der Cellulose ein, wobei dann eine gummiähnliche Masse verbleibt, oder es tritt auch totale Zerstörung des Zellengewebes unter Bildung von Hohlräumen ein.

Aus einem solchen Holz kann naturgemäß, da die Masse reduziert und verändert ist, nicht die Ausbeute erwartet werden, welche normales gesundes Holz liefert, und ebenso wird eine leicht zerfallende Kohle erhalten, welche ebenfalls einen Schaden bedeutet.

Es ist also eine unerläßliche Bedingung, nur trockenes, gesundes Holz mit möglichst hohem Cellulosegehalt der Verkohlung zu unterwerfen, falls man keine Enttäuschungen erleben will.

Sonstige Rohmaterialien zur Holzverkohlung: gebrannter Kalk, Schwefelsäure, Brennmaterial. Die sonstigen zur Ausführung der Holzdestillation bezw. Aufarbeitung der Destillate erforderlichen Rohmaterialien, wie gebrannter Kalk, Schwefelsäure und andere Chemikalien nehmen nur eine sehr untergeordnete Stellung ein und sind — soweit erforderlich — im analytischen Teile dieses Buches behandelt.

Dahingegen spielen die Brennmaterialien eine bedeutende Rolle, und die in Bezug auf äußerste Ökonomie getroffene Auswahl derselben, sowie die möglichst hohe Ausnutzung der im Brennmaterial vorhandenen Wärmemengen sind naturgemäß auf die Rentabilität von hohem Einfluß.

Da die richtige Auswahl des Brennmaterials sowie die richtige Anwendung und die Ausnutzung desselben allgemeine Vorbedingungen für alle industrielle Unternehmungen darstellen, so kann hier auf diese allgemeinen Verhältnisse nicht näher eingegangen werden, zumal über Brennmaterialien spezielle Technologien vorhanden sind.

III.

Die chemischen Veränderungen des Holzes, welche bei der trockenen Destillation desselben eintreten.

Nachdem wir uns im vorhergehenden Abschnitt mit der Holzverkohlungsindustrie im allgemeinen und dem Rohmaterial, sowie dessen Eigenschaften bekannt gemacht haben, wenden wir uns nunmehr den Veränderungen zu, welche das Holz beim Erhitzen unter Luftabschluß — der trockenen Destillation — erleidet. Wir wissen, daß das Holz hauptsächlich aus Cellulose und Wasser besteht, so daß es von den chemischen Elementen fast nur Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthält.

Wird Holz in einer Retorte erhitzt, so entweicht bei anfangs gelinder Wärmezuführung zunächst das im Holz enthaltene Wasser. Bei zunehmender Wärmezuführung beobachtet man eine Bräunung des Holzes und kann in den nunmehr übergehenden wässrigen Destillaten bereits das Auftreten von Essigsäure und Teer konstatieren; aber nicht nur die Farbenveränderung des Holzes und das Auftreten der obengenannten Produkte, welche vorher im Holze nicht enthalten waren, sondern auch das Auftreten gasförmiger Körper zeigt an, daß das Cellulosemolekül bei diesem Erhitzen einer intensiven Aufspaltung unterworfen wird.

Wasserstoff und Sauerstoff des Cellulosemoleküls spalten sich ab, vereinigen sich teils miteinander, teils mit einem Teil des Kohlenstoffes zu Kohlenstoffverbindungen, welche ihrerseits wiederum durch weitere Vereinigungen und Kondensationen oder durch sekundäre Zersetzungen neue Körperkategorien bilden. Es entstehen so eine Unzahl gasförmiger, flüssiger und fester Produkte nach Vorgängen, die noch fast ganz in Dunkel gehüllt sind. Das relativ sauerstoffreiche Holz liefert dabei zum Unterschied von den sauerstoffarmen Steinkohlen hauptsächlich sauerstoffhaltige Produkte der Methanreihe, vorausgesetzt, daß die Verkohlung bei einer relativ niederen und allmählich bis auf ca. 400 bis 450° C. gesteigerten Temperatur ausgeführt wird.

Die Innehaltung bestimmter Temperaturen und vor allen Dingen auch eine durchaus gleichmäßige Beheizung der Verkohlungsapparate übt einen erheblichen Einfluß auf die Ausbeuten aus, so daß man es ganz in der Hand hat, die Ausbeuten nach der einen oder anderen Richtung hin zu beeinflussen. Hohe Temperatur und schnelles Arbeiten geben stets viel Gase neben relativ wenig Essigsäure, Holzgeist und Kohle, während langsames Verkohlen bei niederer Temperatur relativ wenig Gase, aber reichliche Mengen Essigsäure, Holzgeist und Kohle liefern.

Ersteres Verfahren wurde früher angewandt, als das Holzgas, hergestellt nach dem Verfahren von Pettenkofer, noch seine Bedeutung hatte. Die trockene Destillation des Holzes zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure und Holzgeist erfordert aber ein langsames Verkohlen bei mäßig gehaltener Temperatur.

Folgende von Violette ausgeführte Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf Menge und Güte der erhaltenen Holzdestillate zeigen sehr deutlich die wichtige Rolle, welche die Temperatur beim Verkohlen des Holzes spielt.

Violettes Untersuchungen über die Veränderungen des Holzes bei höheren Temperaturen.

Nr.	Gewichtsverlust beim Trocknen bei 150° C.	Temperatur, welcher das Holz ausgesetzt wurde in ° C.	100 Gewichtsteile des wasserfreien Holzes entwickelten flüchtige Stoffe	100 Gewichtsteile des wasserfreien Holzes ergaben an Rückstand im Destillationsgefäße	
1	15·00	160	2·00	98·00	Brände
2	17·17	170	5·45	94·55	
3	14·04	180	11·41	88·59	
4	14·36	190	18·01	81·99	
5	17·28	200	22·90	77·10	
6	15·40	210	26·86	73·14	
7	15·80	220	32·50	67·50	
8	12·73	230	44·63	55·37	
9	15·58	240	49·21	50·79	
10	13·16	250	51·33	49·57	
11	14·76	260	58·77	40·23	
12	12·91	270	62·86	37·14	
13	14·94	280	63·84	36·16	Rotkohlen
14	14·43	290	65·91	34·09	
15	13·69	300	66·39	33·61	
16	12·54	310	67·13	32·87	
17	12·52	320	67·77	32·23	
18	14·48	330	68·23	31·77	
19	14·38	340	68·47	31·53	Schwarzkohlen
20	16·37	350	70·34	29·66	
21	12·98	432	81·13	18·87	
22	13·90	1023	81·25	18·75	
23	13·90	1100	81·60	18·40	
24	13·84	1250	82·06	17·94	
25	14·60	1300	82·54	17·46	
26	14·60	1500	82·60	17·31	
27	14·60	Schmelzpunkt des Platins	85·00	15·00	

Violettes Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen erzielten Kohlen:

Nr.	Temperatur, welcher das Holz ausgesetzt wurde Grad Celsius	100 Teile der Rückstände in den Destillationsgefäßen ergaben an			
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff, Verlust	Asche
1	150	47·5105	6·1200	46·2900	0·0800
2	160	47·6055	6·0645	46·2710	0·0850
3	170	47·7750	6·1950	45·9535	0·0980
4	180	48·9360	5·8400	45·1230	0·1170
5	190	50·6145	5·1150	44·0625	0·2215
6	200	51·8170	3·9945	43·9760	0·2265
7	210	53·3735	4·9030	41·5380	0·2000
8	220	54·5700	4·1505	41·3936	0·2170
9	230	57·1465	5·5080	37·0470	0·3145
10	240	61·3070	5·5070	32·7055	0·5150
11	250	65·5875	3·8100	28·9670	0·6320
12	260	67·8905	5·0380	26·4935	0·5595
13	270	70·4535	4·6415	24·1920	0·8555
14	280	72·6395	4·7050	22·0975	0·5680
15	290	72·4940	4·9810	21·9290	0·6100
16	300	73·2360	4·2540	21·9620	0·5690
17	310	73·6330	3·8295	21·8125	0·7440
18	320	73·5735	4·8305	21·0860	0·5185
19	330	73·5515	4·6260	21·3330	0·4765
20	340	75·2020	4·4065	19·9620	0·4775
21	350	76·6440	4·1360	18·4415	0·6130
22		81·6435	1·9610	15·2455	1·1625
23	432	81·9745	2·2975	14·1485	1·5975
24	1020	83·2925	1·7020	13·7935	1·2245
25	1110	88·1385	1·4150	9·2595	1·1990
26	1350	90·8110	1·5835	6·4895	1·1515
27	1500	94·5660	0·7395	3·8406	0·6640
28	über 1500	96·5170	0·6215	0·9360	1·9455

Es zeigen diese Versuche, daß eine Temperatur von ca. 450° zum Verkohlen des Holzes ausreichen müßte, und tatsächlich beträgt auch die praktische Verkohlungstemperatur im Durchschitt nicht mehr wie 400° C.

Während Violette es bei seinen Versuchen in der Hand hatte, das Holz einer allmählich gesteigerten Erhitzung auszusetzen, ist dieses in der Praxis nicht gut möglich, da nach jedem Abtrieb einer gewissen Holzmenge und dem möglichst schnellen Herausschaffen und Unterbringen der im Verkohlungscylinder befindlichen Holzkohle ohne Zeitverlust eine neue Holzmenge in den von der vorangegangenen Operation noch heißen Cylinder, welcher durch die Wärmestrahlung der dunkelglühenden Steine der Feuerungsanlage fast gegen jede Abkühlung geschützt ist, eingeschoben wird. Nach Verschluß des Cylinders herrscht daher in demselben bald eine 150° C. überschreitende Temperatur, d. h. Entwässerung und partielle Schwelung des Holzes verlaufen nicht völlig zeitlich getrennt, sondern nebeneinander, wie ja auch das Auftreten gasförmiger Produkte fast sofort nach der Beschickung zu erkennen gibt.

Verfolgen wir nun einmal diesen Verkohlungsprozeß, wie er sich im Großen abspielt.

Die technische Ausführungsform der trocknen Destillation. Ein allseitig geschlossener eiserner Cylinder, der, in einem Ofen liegend, außen von Feuergasen umspült ist, siehe Fig. 2, S. 41, steht mit einem Kühler in Verbindung und nehmen wir an, daß soeben die glühenden Holzkohlen einer vorangegangenen Operation aus dem Cylinder entfernt worden sind, die Retortenwände sich also in einer ganz mäßig dunklen Rotglut befinden.

Wir befüllen die Retorten mit Scheitholz und verschließen dann sofort die Tür. Bereits nach 5—10 Minuten erwärmt sich der Retortenhals — ein Zeichen, daß der Schwelprozeß seinen Anfang nimmt. Nach kurzer Zeit schon sehen wir aus dem Kühler das erste Destillat ausfließen und gleichzeitig treten, wenn auch wenig, gasförmige Produkte auf. Dieses gemeinschaftliche Auftreten von flüssigem, bereits etwas Säure enthaltenden Destillate neben Gasen fast unmittelbar nach Einführung des Holzes in die Retorten zeigt, daß beim Holzschwelprozeß im größeren Maßstabe nicht erst das Wasser entweicht, und dann erst die Verkohlung eintritt, sondern es beginnt sofort eine eingreifende Zersetzung gewisser der Wärmezufuhr besonders ausgesetzter Holzpartien, also der Holzmassen, welche direkt an den überhitzten Retortenwandungen anliegen. Anfangs resultiert allerdings nur ein schwach säurehaltiges Destillat, kaum von Teerspuren begleitet. Mit zunehmender Betriebsdauer mehren sich die Gase, der Säuregehalt des wässrigen Destillates nimmt ständig zu, die Färbung wird dunkler und auch der Teergehalt des Destillates steigert sich. Schließlich nach ca. 14 Stunden (bei einer Einlage von ca. 2 Rm) hört das Destillat allmählich auf zu laufen, die Gasentwicklung wird schwächer, der Retortenhals erkaltet — ein Zeichen, daß der Prozeß beendet ist.

Wir entfernen das Feuer unter der Retorte und öffnen alsdann die Verschlußtür, wodurch meist eine Entzündung der Holzkohle eintritt. Die Holzkohle wird so schnell wie möglich in vorgeschobene eiserne Kästen entleert, um in denselben — luftdicht abgeschlossen — abzukühlen und ist die Retorte nun wiederum zu einer neuen Füllung bereit.

Die Holzverkohlungsprodukte. Bei diesem Prozeß der trockenen Destillation resultieren also:

1. Holzgas.
2. Wässriges Destillat, der sogen. Holzessig.
3. Holzteer.
4. Holzkohle.

Holzgas. Die Zusammensetzung der Holzgase ist durch die von Fischer in verschiedenen Betriebsstadien ausgeführten Analysen näher bekannt geworden, wie aus folgender Zusammenstellung Fischers hervorgeht.

Versuchsreihe I.

Dauer der Destillation	Zusammensetzung der Holzgase in %						
	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Methan	Aethylen	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
3 Stunden	58·69	31·29	3·94	Spur	3·87	1·23	Spur
4 „	61·90	30·10	—	—	—	—	Spur
5 „	62·00	32·50	—	—	—	—	—
7 „	59·80	31·90	—	—	—	—	—
8 „	57·48	34·52	4·67	0·45	2·87	Spur	—
9 „	58·50	33·80	—	—	—	—	—
10 „	57·90	35·10	—	—	—	—	—
11 „	55·60	34·38	5·12	0·32	3·90	Spur	—
15 „	64·68	30·32	2·43	0·69	1·21	Spur	—

Versuchsreihe II.

17 Stunden	56·94	36·22	2·41	Spur	3·94	Spur	—
19 „	60·80	30·40	—	—	—	—	—
20 „	61·22	—	—	—	—	—	—
21 „	59·20	31·10	—	—	—	—	—

Eine zweite Reihe Retorten, bei welcher sich die Destillation bereits dem Ende näherte, gab folgende Zusammensetzung der entweichenden Gase:

Dauer der Destillation	17	19	20	21	
	Stunden				
Kohlensäure	56·94	60·8	61·22	59·2	%
Kohlenoxyd	36·22	30·4	—	31·1	„
Methan	2·41	—	—	—	„
Aethylen	Spur	—	—	—	„
Wasserstoff	3·94	—	—	—	„
Stickstoff	Spur	—	—	—	„

Während man früher diese Gase in die Atmosphäre entweichen ließ, werden dieselben jetzt behufs Ausnutzung ihres nicht unbedeutenden Heizeffektes mit Hilfe besonderer, weiter unten beschriebener Vorrichtungen unter die Retorten zurückgeführt und hier verbrannt, wodurch eine Kohlenersparnis erzielt wird.

Holzessig und Holzteer. Ganz ungemein zahlreich sind die im rohen Holzessig, dem wässerigen Destillat der Holzverkohlung, vorhandenen Produkte, von deren hauptsächlichsten bisher folgende nachgewiesen bezw. isoliert worden sind:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Crotonsäure, Angelicasäure, Brenzschleimsäure — siehe: Anderson, Chem. News 14. 257. Barré, Compt rend. 68. 1222. Krämer und Grodsky, Ber. der chem. G. 11. 1356.

Methylalkohol — Boyle, Kopp, Geschichte der Chemie 4. 329. Taylor, Philos. Magaz. 60. 315. Ann. Chem. 15. 1.

Allylalkohol, Aldehyd, Furfurol, Methylfurfurol, Aceton, Methyl-Äthylketon, Dimethylacetal, Valerolacton, Methylacetat, Brenzcatechin, Pyroxanthin, Ammoniak

Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin.

Außer diesen Produkten enthält der Holzessig und hauptsächlich der Holzteer noch:

Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Reten, Chrysen, Paraffin

ferner: Kreosot, bestehend aus einem Gemenge von Phenol, Parakresol, Metaxylenol, Guajakol, Kreosol,
Dimethyläther des Pyrogallols
„ „ Methylpyrogallols
„ „ Propylpyrogallols

endlich: Eupion, Picamar, Mesit, Pittakall, Kapnomor, Cedriret.

Holzkohle. Außer den Holzgasen und dem Holzessig nebst Teer entsteht als viertes Produkt bei der trockenen Destillation des Holzes die in der Retorte zurückbleibende Kohle, welche fast immer 24 % des Holzgewichtes beträgt und 85 bis 90 % Kohlenstoff, neben Wasserstoff, Sauerstoff und verschiedenen Mengen Wasser und Aschebestandteilen enthält.

Die Holzverkohlungsindustrie beschäftigt sich nun keinesfalls mit Isolierung der sämtlichen obengenannten, im flüssigen Destillat enthaltenen Verbindungen, sondern erstreckt ihre fabrikatorische Tätigkeit nur auf die konsumfähigen Produkte, als welche Holzkohle, holzessigsaurer Kalk, Essigsäure, Aceton, Holzgeist, Kienöl, Holzteer, Holzteeröle und Kreosot zu gelten haben.

Wie schon erwähnt, liefert die Verkohlung die Holzkohle als direkt verkäufliches Produkt, dagegen sind die anderen Körper teils im Rohholzessig, teils im Teer enthalten. Die Aufarbeitung des Holzessigs und des Teeres zum Zwecke der Isolierung der handelsüblichen Produkte beginnt mit der mechanischen Trennung des Teeres vom Holzessig. Diese Operation ist infolge der verschiedenen spezifischen Gewichte beider Produkte leicht ausführbar. Der durch Klärung vom Teer befreite Rohholzessig stellt eine mehr oder weniger dunkelbraune Flüssigkeit von stark empyreumatischem Geruche dar, welche, je nachdem sie von Laub- oder Nadelholz stammt

ca. 5 bis 10 % Essigsäure,
„ 0,1 „ 0,2 „ Aceton,
„ 1,5 „ 3 „ Holzgeist,
„ 6 „ 10 „ Teer,
„ 87 „ 77 „ Wasser und sonstige Nebenbestandtteile enthält.

Zur Gewinnung dieser Produkte wird der Holzessig destilliert und die entweichenden Dämpfe durch Kalkmilch geleitet, welche sich in einer mit einem Kühler verbundenen Blase befindet. Beim Durchstreichen durch die Kalkmilch wird die Essigsäure gebunden, während die Hauptmenge der Wasserdämpfe und alle Holzgeistdämpfe, sowie die sonstigen, nicht sauren, aber flüchtigen Produkte nach dem Kühler gelangen und hier kondensiert werden. Durch diese Operation wird also der Rohholzessig zerlegt:

1. in Teer, welcher in der Destillierblase als Rückstand verbleibt und als Brennmaterial dient;
2. in eine ca. 15 prozentige Lösung von holzessigsaurem Kalk in Wasser, Holzkalklauge genannt, welche eingedampft wird;
3. in eine vom Kühler kondensierte ca. 6 bis 10 prozentige Holzgeistlösung, sogenanntes Rohholzgeistwasser.

Die Holzkalklauge liefert beim Eindampfen und nachfolgendem Darren den sogenannten grauen holzessigsauren Kalk mit 80 bis 84 % Calciumacetat, welcher das Rohmaterial für Gewinnung von Essigsäure und Aceton bildet. Das Rohholzgeistwasser wird durch Rektifikation in Kolonnenapparaten in ein ca. 80 % Holzgeist enthaltendes Destillat, den Rohholzgeist des Handels, verwandelt.

Die vom Rohholzessig durch mechanische Abtrennung gewonnene Hauptmenge des Teeres enthält neben den Holzteerpechbestandteilen leichte und schwere Teeröle und auch noch mehr oder weniger Rohholzessig. Zumeist begnügt man sich damit, die wässerigen Anteile (Holzessig und Holzgeist) durch Destillation aus dem Teer abzutreiben, um dann den verbleibenden, wasserfreien Teer direkt in den Handel zu bringen.

Der rohe Holzteer enthält im Durchschnitt

ca. 20 % Holzessig und Holzgeist,
„ 5 „ leichtes Teeröl,
„ 10 „ schweres „
„ 60 „ Holzteerpech,

welche durch Destillation über freiem Feuer zu erhalten sind.

Diese Angaben treffen speziell für die aus Laubholz gewonnenen Rohdestillate zu. Die aus harzreichen Nadelhölzern gewonnenen Destillate enthalten neben Holzessig und Teer erhebliche Mengen terpenartiger Produkte, welche den Teer lösen, und da diese Lösung leichter als Wasser ist, so setzt sich der Teer nicht mehr wie sonst beim Abklären des Rohholzessigs nach unten, sondern nach oben ab und tritt als eine auf dem Rohholzessig schwimmende ölige Schicht in Erscheinung. Das Nadelholzrohdestillat wird behufs Gewinnung von Holzessig, Teer und Kienöl so verarbeitet, daß man zunächst Holzessig und die Teerlösung mechanisch trennt, den Holzessig wie vorher beschrieben aufarbeitet und schließlich das Kienöl aus der Teerlösung durch Einblasen von direktem Dampf abtrennt und kondensiert, wobei der Kienteer als Rückstand erhalten wird.

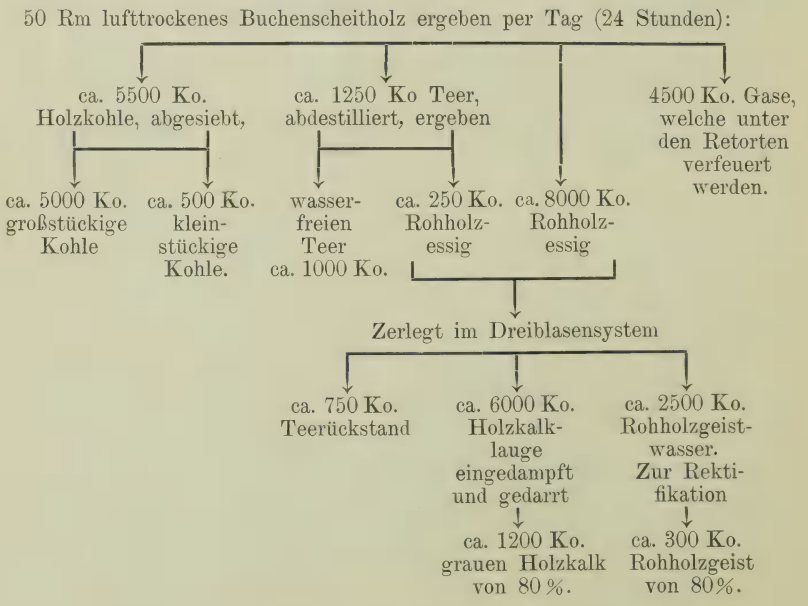
IV.

Einrichtung und Betrieb von Holzverkohlungs-Anlagen.

A. Laubholzverkohlung.

1. Mit liegenden Retorten.

Ehe wir uns nun mit den Details der Verkohlung der verschiedenen Holzarten, Rentabilitätsaussichten und der Aufarbeitung der Destillate befassen, wollen wir behufs Erlangung eines Überblickes über die Betriebsart und Anlage einer Holzverkohlung einmal eine größere derartige Fabrik von einer Tagesleistung mit ca. 50 Rm Buchenscheitholz aufsuchen, um die Verarbeitung des Holzes bis zu den handelsfertigen Produkten an Ort und Stelle zu betrachten, und dabei folgendes Verarbeitungsschema und die in Figur 1 gegebene Anlagedisposition als Basis dienen lassen.



Holzverkohlungs-Anlage für Verarbeitung von Laubholz.

Ausgeführt von der Firma F. H. Meyer Hannover-Hainholz.

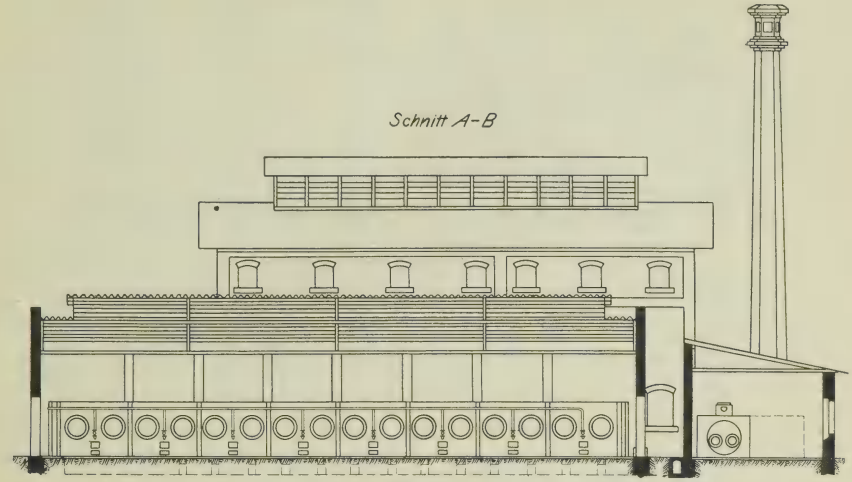


Fig. 1a.

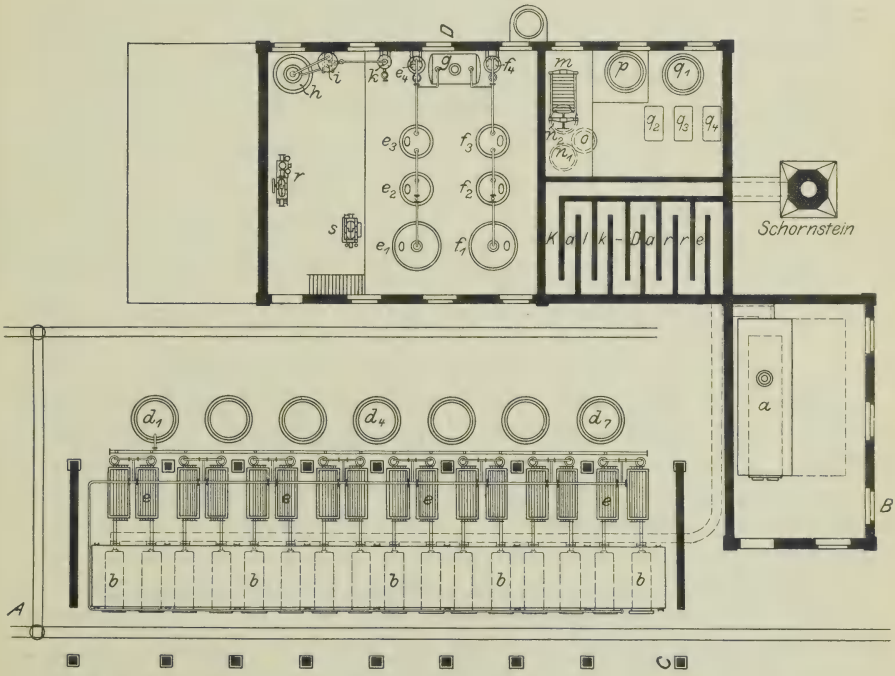


Fig. 1b.

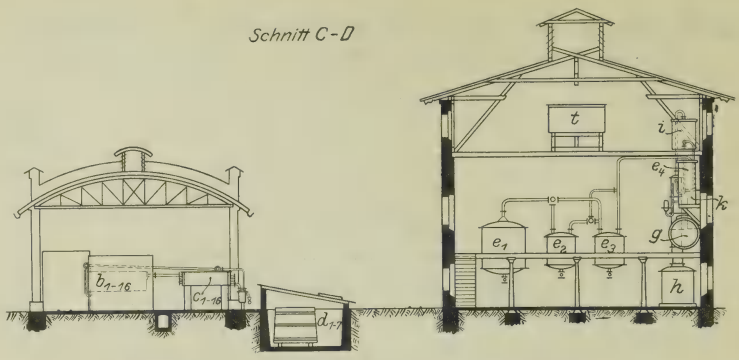


Fig. 1 c.

a Dampfkessel, *b* 16 Retorten, *c* 16 Kühler dazu, *d 1—7* Essigbottiche, *e 1—3* Destillierapparat, *e 4* Kühler dazu, *f 1—3* Destillierapparat, *f 4* Kühler dazu, *g* Holzgeistreservoir, *h* Rektifizierapparat für Rohholzgeist, *i* Kondensator dazu, *k* Kühler dazu, *l* Kalkmilchbottich, *m* Filterpresse, *n 1—2* Laugenreservoire, *o* Schlammbottich, *p* Filtratbottich, *q 1—4* Eindampfpfannen, *r* Wasserpumpe, *s* Essigpumpe, *t* Wasserreservoir.

Gleich unweit des Bahnhofs des kleinen Waldstädtchens, welches wir behufs Besichtigung der Fabrik per Bahn aufgesucht haben, liegt die Verkohlungsanlage dicht an einem kleinen Flusse. Wir gehen dem zu der Fabrik führenden Schienengleise nach, und noch ehe wir die Fabrik erblicken, zeigt sich dieselbe ganz unverkennbar durch den der Luft beigemischten, höchst eigentümlichen Empyreumageruch an. Nachdem wir den ausgedehnten Fabrikhof betreten haben, erblickt unser Auge mächtig aufgestapelte Holzlager — den sogenannten Holzpark der Fabrik, Bansen genannt.

Holzpark. In langen Reihen, oft bis ca. 6 bis 7 m hoch aufgestapelt und durch Luftgänge voneinander getrennt, lagern hier zur Erlangung des lufttrockenen Zustandes 10 bis 16000 Rm Holz. Es ist dies aber noch nicht der ganze Holzreichtum der Fabrik, wie uns der Führer sagt, denn da das Holz bis zu seiner Verwendung ca. $1^1/_2$ Jahre zu lagern pflegt, so müssen bei einer täglichen Produktion von 50 Rm immer ca. 25000 Rm auf Lager liegen. Dieser Rest liegt noch draußen im Walde, und die Holzwagen, welche eben von den Hofarbeitern abgeladen werden, um das Holz auf die Lager zu schichten, bringen von diesen Waldlagern neue Zufuhr. Wenn irgend angängig, wird man diesen Transport immer in den Jahreszeiten vornehmen, in welchen die Wege hart sind und Geschirre und Leute billig zu haben sind. Hat sich eine Verkohlungsanlage die Aufgabe gestellt, einen bestimmten Waldkomplex behufs Verkohlung niederzulegen, so benutzt man zur billigen Heranschaffung des Holzes Feldbahnen, doch geschieht dies, wie schon erwähnt, meistens aus dem näheren Umkreise durch Fuhrwerk, aus entfernterem mittels Eisenbahn oder Wasserstraße.

Das auf dem Fabrikhof ankommende Holz wird etwas nachgespalten, um vorstehende Äste etc. zu entfernen, und dann auf Lager gelegt.

Systematisch kommen nun die genügend abgelagerten Holzhaufen zur Verarbeitung. Wir sehen hoch oben auf solch einem Holzstoß Arbeiter eifrig dabei beschäftigt, das Holz durch Rollen oder Wurf nach unten zu befördern, wo es von anderen Leuten in Empfang genommen und auf die Holzwagen geschichtet wird, welche die Ladung (ca. 2 Rm) für eine Retorte fassen und die nach Art von Feldbahnen durch Handtransport in das Retortenhaus auf einem Gleise geschoben werden.

Retortenhaus. Wir folgen einem solchen Holzwagen und stehen bald vor einem langgestreckten, nach beiden Seiten offenen Baue, welcher

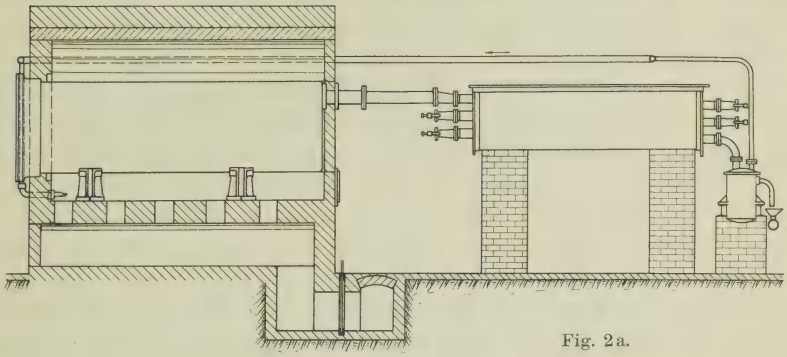


Fig. 2a.

Fig. 2a und 2b.

Ofen mit 2 liegenden Retorten.

Kühlsystem und Gasleitung.

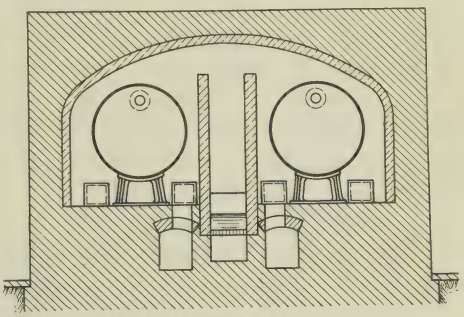


Fig. 2b.

mit einem abgewölbten und mit langen Reihen von Dachreitern besetzten Wellblechdach bedeckt und an beiden Giebelseiten mit großen Ausgangstüren versehen ist. Beim Eintritt in das Retortenhaus sehen wir einen langen Ofen, in welchem die Verschlußtüren von 16 eingebauten Retorten zu erblicken sind. Diese Retorten stellen schmiedeeiserne geschweißte Cylinder von 1 m Durchmesser und 3 m Länge dar, welche mit einem, ein Drittel der Retortenlänge einnehmenden, auf Schienen gleitenden Einsatzkorb ausgestattet sind. Je 2 Retorten haben eine gemeinschaftliche Feuerungsanlage, so daß also 2 Retorten eigentlich einen Ofen bilden. Sämtliche 8 Öfen sind behufs besserer Ausnutzung und Zu-

sammenhaltung der Wärme zu einem Ofen vereinigt, welcher mit eisernen Verankerungen armiert ist.

Die Retorten liegen auf eisernen Tragböcken völlig frei im Feuerraum und sind von dem zwischen beiden liegenden Roste durch hohe senkrechte Zwischenwände abgetrennt (s. Fig. 2 b), damit keine Stichflammen die Retortenwände treffen können, und die Retorten nur von den flammenlosen Verbrennungsgasen geheizt werden. Wir treten an das mit Glimmer bedeckte Schauloch der Feuerungsanlage und sehen, wie die vom Roste aufsteigenden Flammen des untergefeuerten Brennmaterials und der in den Retorten gebildeten und in die Feuerung zurückgeleiteten Holzgase in dem von den zwei Feuerbrücken gebildeten Schachte emporzüngeln. Diese Feuerbrücken reichen dicht an die Überwölbung der beiden Retorten, und nur durch den dadurch gebildeten Längsschlitz können die stichflammenfreien Heizgase, sich nach links und rechts teilend, zu den Retorten gelangen, um diese ihrem ganzen Umfange nach gleichmäßig zu umspülen, wovon Ausbeuten und Haltbarkeit der Retorten abhängen. Die Gase entweichen endlich unterhalb der Retorte in den mit Rauchschieber versehenen Fuchs und von da in den Schornstein. Unser Führer macht uns darauf aufmerksam, daß dies nach seinen langjährigen Erfahrungen die beste Art der Beheizung liegender Retorten darstellt, denn es geschehe die Erhitzung der Retorte fast wie in einem Luftbade, wodurch nicht nur eine sehr gleichmäßige Innentemperatur, sondern auch eine wesentlich verlängerte Lebensdauer der Retorten erreicht wird. Eben ist der Abtrieb einer Retorte beendigt und es wird ein schmiedeeiserner Kasten, welcher die Kohlen behufs Erkaltung aufnehmen soll, vor die Retorte gefahren. Damit nun nach befolgter Befüllung des Kastens mit den glühenden Kohlen der luftdichte Abschluß desselben keinen Aufenthalt erleidet, wird schon vor dem Öffnen der Retorte der als Dichtungsmaterial dienende Lehm bereit gestellt.

Ziehen der Kohlen. Jetzt wird die in die Feuerung führende Leitung der Retortengase durch Hahnstellung abgeschlossen, und dann die Verschlußbügel der schweren, gußeisernen Tür der Retorte gelöst und mit Hilfe eines Hakens die Tür geöffnet, zu welcher Operation zwei Mann nötig sind. Darnach erfassen sofort drei Mann mit eisernen Stangen den in der Retorte sitzenden Korb und ziehen denselben nach vorn. Ein weißer, die Augen zu Tränen reizender Dampf entströmt der kaum glühenden Retorte, und durch den Dampf hindurch sehen wir, daß bei Berührung mit der Luft eine Entzündung der Kohle eintritt, welche aber durch Aufspritzen von wenig Wasser im Moment erstickt wird. Durch die Vorwärtsbewegung des Einsatzkorbes ist die Hauptmenge der Kohle bereits in den untergestellten Kasten befördert, der Rest wird mit Harke nachgezogen und dann sofort der Deckel auf den „Kohlendämpfer“ eingesetzt und mit Lehm verstrichen.

Jetzt ist jede Gefahr weiterer Entzündung der Kohle, welche Verlust bedeuten würde, vorüber, der Dämpfer wird an die Kohlenerkaltungsstelle abgefahren.

Laden der Retorten. Ohne Zeitverlust schieben die Leute den schweren eisernen Einsatzkorb in die Retorte zurück, entfernen die zurückgebliebenen Kohlereste, überzeugen sich, daß der Retortenhals nicht durch verkokten Teer etc. verstopft ist und beseitigen dann die eingetrocknete, alte Lehmdichtung an der Verschlußtür der Retorte. Sobald diese Arbeiten beendet sind, wird eine neue Holzcharge eingelegt. Zwei Arbeiter ergreifen die auf dem Holzwagen, welcher dicht an die Retorte vorgefahren ist, befindlichen Holzscheite und befördern dieselben durch Wurf mit großer Geschicklichkeit nach dem hinteren Teil der Retorte. Auch die zweite Schichtlage wird auf diese Weise eingeworfen und nur die vordere Scheitreihe direkt eingeschichtet. Nun wird die Tür mittels Lehmdichtung verschlossen, das Feuer unter Zuführung von Retortengasen in Schwung gebracht, und bemerkt man an dem kurze Zeit darauf schon heiß werdenden Retortenhals, daß der Schwelprozeß bereits wieder in Gang kommt.

Kalkdarre. Eine Treppe führt uns nun auf den Ofen selbst, welcher seiner ganzen Fläche nach mit gußeisernen Platten belegt ist, auf welchen wir eine teils schwarzbraune, teigige Masse und auch Partien von krümlichen, grauen Massen beobachten, welch letztere von einem Arbeiter eifrig durchkrückt werden. Wir befinden uns auf der Darrvorrichtung des essigsauren Kalkes, welche kostenlos von der strahlenden Wärme des Mauerwerks geheizt wird. Die braunen Massen stellen den noch feuchten Kalk dar, wie er von den Eindampfpfannen geliefert wird, die grauen Massen dagegen repräsentieren das schon gedarrte, handelsfähige Produkt.

Kühlanlage. Wir verlassen nun das Retortenhaus und begeben uns in die dicht daneben liegende, nur durch eine Zwischenwand abgetrennte Kondensationsanlage für die bei dem Schwelprozeß aus den Retorten entweichenden dampf- und gasförmigen Produkte. Jede Retorte ist mit einem Kühlschlangensystem verbunden, und zwar liegen je zwei solcher Systeme in einem gemeinschaftlichen Wasserkasten aus Schmiedeeisen, in welchem unten das kühlende Wasser eintritt, oben das heiße Wasser abfließt. Acht solcher Kühlkasten stehen in einer Reihe nebeneinander, und während wir von den darin liegenden kupfernen Kühlrohren wenig sehen können, erblicken wir an den beiden Stirnseiten der Kühlkasten die diese Kühlrohre verbindenden, außen gelegenen Krümmer, welche behufs Reinigung der geradlinigen, mit Neigung zum Kühlerausfluß angeordneten Rohre leicht abnehmbar sind. Jedes der Schlangensysteme ist wiederum durch eine weite Rohrleitung mit der Retorte bezw. deren Hals verbunden und sind in diesen Übersteigleitungen Kreuzstutzen eingeschaltet, um auch hier eine schnelle, leichte Reinigung vornehmen zu können. Kurz

bevor sich das Austrittsende einer jeden Schlange in ein das Destillat abführendes Syphonrohr verjüngt, zweigt sich ein Rohr ab, welches die unkondensierbaren Gase abführt. Da diese Retortengase unter die Feuerung zurückgeleitet werden, so ist es ratsam, zwischen dieser Gasaustrittsstelle und der Eintrittsstelle in die Feuerung, zur Vermeidung eines eventuellen Rückschlages der Feuerungsgase in die Retorte, einen Wasserverschluß einzuschalten.

Gasableitung. Die beiden Gasabführungsrohre eines jeden Kühlersystems vereinigen sich zu einem Rohr, welches in einem als Wasserverschluß dienenden kupfernen Kasten mündet, der oben auf jedem Kühlkasten steht und nach Art der Florentiner Flaschen ein Schwanenhalsrohr trägt, welches das im Kasten befindliche Wasser auf ein annähernd gleiches Niveau erhält. Dieses Regulierrohr des Gaskastens führt das von den Gasen mitgerissene Kondensat in die sämtlichen Kühlern gemeinsame Sammelrinne, in welche die Syphonausflußrohre der Kühlschlangen das Destillat ausfließen lassen. In der Abbildung Fig. 2 ist eine etwas abweichende Einrichtung getroffen, welche sich gleichfalls gut bewährt hat. Sämtliche Gasaustrittsrohre der Gaskasten vereinigen sich in ein gemeinschaftliches Sammelrohr, welches gewöhnlich über den Kühlern gelagert ist. Das Sammelrohr führt nun die Gase, welche immer noch leicht flüchtige Produkte (Methylalkohol) mitreißen, in eine Waschvorrichtung, um denselben noch einen gewissen Prozentsatz Holzgeist zu entziehen. Von hier aus zieht sich das Gasrohr längs der vorderen Oberkante des Retortenofens hin und entsendet nach jeder der acht Feuerungen ein Zweigrohr, welches vor jeder Feuerung durch einen Hahn abschließbar ist. Vom Hahne aus führt ein Krümmer die Gase durch die Ofenwand, und strömen dieselben oberhalb der Umrahmung der Feuertür in den von den früher schon beschriebenen Feuerbrücken gebildeten Feuerschacht. Die ganze Bedienung dieser Gasleitung besteht im Öffnen des Hahnes nach erfolgter Chargierung und Schließen desselben bei Entleerung der Retorte, und hat man nur noch nötig, die Düse ab und zu zu reinigen, wozu ein Kreuzstutzen an dem in die Ofenwand hineinführenden Krümmer angebracht ist.

Wir kehren nochmals zu den Kühlerausflüssen zurück und beobachten das aus demselben in einem ca. 3 mm starken Strahle austretende Destillat, wobei uns auffällt, daß dieses je nach dem Betriebsstadium der einzelnen Retorten ein durchaus verschiedenes Aussehen besitzt. Der helle, wenig nach Empyreuma riechende, fast essig- und teerfreie Strahl des Destillates und das noch relativ geringe gluckernde Geräusch innerhalb des Gaskastens zeigt, wie uns unser Führer belehrt, daß diese Retorte sich in dem ersten Abtriebsstadium befindet. Dunkles, aber immer noch wenig teerhaltiges Destillat und intensive Gasentwickelung zeigen uns Retorten im mittleren Betriebsstadium an. In der dann folgenden Periode nimmt der Teer immermehr überhand, wobei der ausfließende Strahl und die

Gasentwickelung allmählich schwächer werden. Im Endstadium befindliche Retorten entwickeln nur noch wenig Gase, und sobald die Flüssigkeit tropfenweise austritt und die Übersteigleitungen von der Retorte zum Kühler zu erkalten beginnen, ist der Abtrieb beendet, die Kohlen werden gezogen und die Retorte neu beschickt.

Holzessigklärung und Abtrennung des Teers. Wir verfolgen nun die Sammelrinne, welche das Gesamtdestillat aufnimmt und sehen, daß dieselbe mit einer Reihe von 6 Holzbottichen à ca. 6 cbm Inhalt in Verbindung steht. Diese bedeckten, in einer ausgemauerten Vertiefung stehenden Bottiche sind oben durch Überlaufrohre verbunden und unten mit Ablaßhähnen ausgestattet, unter denen sich gemauerte Kanäle befinden, die in die Teergrube münden. Das aus der Sammelrinne zufließende Destillat — bestehend aus einem Gemisch von Rohholzessig und Teer — gelangt in den ersten Bottich und auf dem Wege von der Einflußstelle bis zu der, dieser diametral gegenüberliegenden Austrittsstelle des Überlaufrohres, findet das Destillat zu einer ersten groben Trennung genügend Zeit. Derselbe Vorgang wiederholt sich in den sämtlichen 5 Bottichen, so daß in den letzten Bottich ein von Teer mechanisch befreiter Holzessig gelangt. Sobald sich in den einzelnen Bottichen genügend Teer unten angesammelt hat, führt man denselben durch Öffnen der Teerhähne, unter Benutzung der oben erwähnten Teerkanäle in die Teergrube. Im letzten Bottich mündet das Saugrohr der Essigpumpe, welche durch einen Dreiwegehahn auch mit der Teergrube in Verbindung gebracht werden kann. Wir verlassen nun das Retortenhaus nebst Kondensationsanlage und der Vorrichtung zur Lagerung und Klärung des Rohdestillates und wenden uns dem sogenannten „Aufbereitungshause“ zu, in welchem die Weiterverarbeitung des Rohholzessigs auf Kalkacetat und Holzgeist vorgenommen wird.

Die Aufarbeitung des Holzessigs. Die Zeichnung Figur 3 gibt ein Bild dieser folgend erläuterten Aufarbeitung.

Dreiblasensystem. Beim Betreten des hoch und geräumig angelegten Baues fallen uns zunächst zwei große, aus Kupfer gefertigte Apparatsysteme auf, welche aus je drei miteinander verbundenen Blasen bestehen, deren letzte an je einem Kühler angeschlossen ist. Es sind dies die sogenannten „Dreiblasensysteme“, welche die Zerlegung des Holzessigs in Rohholzgeistwasser, Holzkalklauge und Teer vorzunehmen haben. Die erste starkwandige Kupferblase von ca. 6000 l Inhalt wird aus einem Hochreservoir, welches die Essigpumpe aus dem letzten Bottich mit abgeklärten Holzessig speist, mit Hilfe genügend weiter, fest angeschlossener Rohrleitungen gefüllt und der Holzessig durch die darin liegende geschlossene Dampfschlange zum Sieden erhitzt.

Bezüglich der Beschickung der Essigblase mit dem Rohholzessig macht uns der Führer noch aufmerksam, daß man früher — um die Aufstellung eines hochstehenden Bottichs zu vermeiden — direkt aus den tief-

stehenden Sammelbottichen mittels eines Injektors gespeist habe. Da sei eines Nachts infolge von Vakuumbildung die eine der großen Blasen zusammengedrückt worden, was wir noch heute an den betreffenden Reparaturstellen sehen können. Auf unsere Frage, wie denn eine Vakuumbildung bei offener Übersteigleitung möglich sei, erklärt uns unser Mentor den Vorgang auf folgende einfache Weise: der Injektor versagt, d. h. er fördert durch etwaige, zeitweilige Verstopfung der Saugleitung keinen Essig in die Blase. Statt dessen tritt Dampf in die Blase ein und füllt

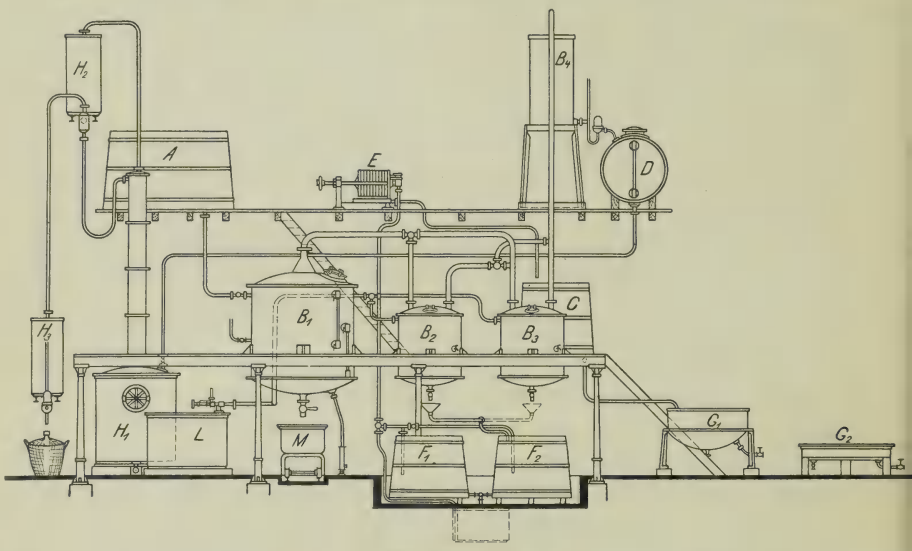


Fig. 3.

Anlage zur Aufarbeitung von Holzessig auf essigsauren Kalk und Holzgeist.

A Reservoir für geklärten Holzessig, *B 1—4* Dreiblasensystem, *C* Bottich für filtrierte Kalklauge, *D* Reservoir für Rohholzgeistwasser, *E* Filterpresse, *F 1—3* Reservoire für Rohkalklauge, *G 1—2* Eindampfpfanne, *H 1—3* Rektifizierapparat, *L* Kalkmilchkasten, *M* Teertransportkasten.

den ganzen Hohlraum derselben aus. Das Saughindernis wird plötzlich beseitigt und ebenso plötzlich tritt der Essig in die Blase, den vorhandenen Dampf kondensierend und Vakuum bildend, da die in der Kalkblase vorgelegte Kalkmilch ein sofortiges Nachströmen von Luft verhindert. — Nach diesem Unfalle habe man sofort die Förderungsanlage geändert.

Die Essigblase steht mit zwei anderen Blasen von ca. 2500 l Inhalt derart in Verbindung, daß dieselbe mit Hilfe einer Umschaltleitung sowohl mit Blase 2 als auch 3 verbunden werden kann. Ebenso ist durch eine Umschaltleitung sowohl Blase 2 als auch Blase 3 mit dem Schlangenkühler in Verbindung zu bringen.

Jede der kleineren Blasen wird zu Beginn des Betriebes mit Hilfe eines Dampfstrahlgebläses (Kalkmilchelevators), welches durch eine Dreiweghahnleitung mit beiden Blasen in Verbindung steht, aus einem dicht neben dem Apparat stehenden Reservoir mit dünnflüssiger Kalkmilch befüllt. Die in der Essigblase entwickelten Dämpfe, welche hauptsächlich aus Wasser-, Essigsäure- und Holzgeistdampf bestehen, gelangen durch das Übersteigrohr in die zweite Blase, in welcher eine Verlängerung des Übersteigrohres bis nahe auf den Boden reicht und daselbst in eine horizontal liegende, nach unten mit zahlreichen Löchern versehene Schleife umgebogen ist. Diese Schleife — sogenannte Schnatterschlange — muß stets von der Kalkmilch bedeckt sein. Ganz analog ist die dritte Blase beschaffen. Sobald nun die aus der Essigblase entwickelten, holzgeisthaltigen Dämpfe in die zweite Blase gelangen und die Kalkmilch entsprechend den vielen Öffnungen der Schnatterschlange in feiner Verteilung durchstreichen, wird sowohl die mitübergehende freie, als auch die als Methylacetat vorhandene Essigsäure an Kalk gebunden, wogegen der Holzgeist und dessen flüchtige, nicht saure Begleitprodukte in die dritte Blase gelangen, hier nochmals gezwungen werden, Kalkmilch zu durchstreichen, um von da endlich in den Kühler zu gelangen, der diese Produkte kondensiert.

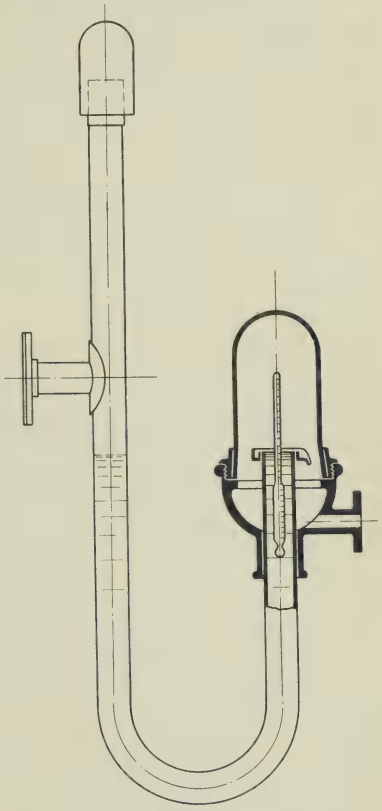


Fig. 4.
Ablaufkörper.

Der Kühlerausfluß ist mit einer Vorrichtung ausgestattet, wie ihn Figur 4 darstellt, und welche ermöglicht, die Prozentigkeit des ausfließenden Holzgeistes ständig an einem Aräometer abzulesen. Solange noch Holzgeist läuft, treibt man relativ langsam, da in diesem Stadium leicht Übersteigen des Blaseninhaltes eintritt. Das Luftrohr des Kühlers, welches zwischen Schlangenaustritt und dem obengenannten Holzgeistausflußkörper angebracht ist, mündet ins Freie. Bei einer Befüllung der Blase mit 4500 l Buchenholzessig, welcher ca. 125 kg Holzgeist enthält, müssen mindestens 1200 l Holzgeistwasser kondensiert werden, um allen Holzgeist

überzutreiben. Sobald dieses erreicht ist, wenn also der Aräometer das spezifische Gewicht von ca. 1,000 bei 15 ° C. anzeigt, wird das Kühlwasser am Kühler abgestellt, wodurch die nun folgenden Wasserdämpfe durch das Luftrohr des Kühlers ins Freie gelangen.

Anfangs tritt der Holzgeist mit 30—40 % aus — mit der Spiritusspindel gemessen — und leitet man dieses stärkere Destillat gewöhnlich in ein besonderes Reservoir. Die schwachprozentigen Nachläufe von 15 % bis 0 % kommen dagegen gemeinschaftlich mit den Nachläufen der Rektifikation der oben genannten höher prozentigen Anteile zur Aufarbeitung.

Schon während der Holzgeistperiode geht Essigsäure mit über und wird in der vorgelegten Kalkmilch absorbiert.

Von Zeit zu Zeit kontrolliert man am Probierhahn den Inhalt der ersten Kalkblase, und sobald man die schwach sauer gehaltene Sättigung der darin befindlichen Kalkmilch mit Hilfe von Lakmus konstatiert hat, wird durch die oben erwähnte Umschaltleitung Blase 1 ausgeschaltet, die Essigdämpfe nach Blase 2 dirigiert und der Inhalt von Blase 1 in tiefer stehende Bottiche entleert, von denen zwei vorhanden sind.

Nach erfolgter Entleerung befüllt man die Blase wieder mit Kalkmilch und stellt dann die Umschaltleitungen so ein, daß die Essigsäuredämpfe von der dritten Blase nochmals nach der zweiten und von da erst in den Kühler gelangen.

Diese Umschalt-Einrichtung verhindert nicht nur jedes Austreten von Abdämpfen in den Arbeitsraum, sondern macht auch jede Betriebsunterbrechung überflüssig, welche sich bisher beim Chargieren mit Kalk durch das Fehlen der Umschaltleitungen stets nötig machte.

Rektifikation des Holzgeistwassers. Verfolgen wir nun zunächst die Weiterverarbeitung des von den Kühlern kondensierten Rohholzgeistwassers, so sehen wir, daß dasselbe von den genügend hochstehenden Kühlern aus in Sammelreservoire fließt, von denen gewöhnlich zwei vorhanden zu sein pflegen. Dieselben sind so aufgestellt, daß noch Gefälle nach der Blase des Holzgeistrektifizierapparates vorhanden ist, und richtet sich die Größe der Reservoire ganz nach dem Blaseninhalt des verwandten Rektifizierapparates. Obgleich im speziellen Falle, wie wir gesehen haben, täglich nur ca. 2500 l Holzgeistwasser resultieren, so wendet man zur Erlangung eines bequemeren Betriebes Reservoire und Blasen von 6000 l an, in welchen zwei Tageschargen plaziert werden können.

Der Rohholzgeistrektifizierapparat hat die Aufgabe, die von dem Dreiblasensystem kommende, im Gemisch ca. 10 % zeigende Holzgeistlösung zu reinigen und zu konzentrieren, so daß der handelsübliche ca. 80 %ige Rohholzgeist resultiert. Der Apparat ist ganz ähnlich den in der Spiritusfabrikation gebräuchlichen Kolonnenapparaten konstruiert.

Bauelemente von Kolonnenapparaten. Er setzt sich in seinen Hauptteilen, siehe Figur 5, aus Blase, Kolonnenaufsatz, Kondensator

mit Scheidekörper und Rücklaufrohr und dem Kühler mit einem Aräometerausfluß zusammen. Aus dem Reservoir wird das Rohholzgeistwasser in die Blase abgelassen und der Inhalt möglichst unter Verwendung von Abdampf zum Sieden gebracht. Sobald dieses erreicht ist, muß mit direktem Kesseldampf gearbeitet werden. Die aus der Blase aufsteigenden Dämpfe folgen genau den Gesetzen, die für wässerige Lösungen des Äthylalkohols ermittelt worden sind, d. h.: die entwickelten Dämpfe sind stets alkoholreicher als die zugehörigen Flüssigkeiten. Die durch die erste Verdampfung bereits angereicherten Holzgeistdämpfe gelangen aus der Blase zunächst in den Kolonnenaufsatz — eine Vorrichtung, welche automatisch ein häufig wiederholtes Kondensieren mit unmittelbar darauf folgender Verdampfung der aus der Blase aufsteigenden Dämpfe ausführt. Gar mannigfaltig sind die inneren Einrichtungen dieser Kolonnen und geben die Figuren 6 einige der wichtigsten Typen wieder. In den meisten Fällen verwendet die Praxis die durch Figuren 6 a, b und c

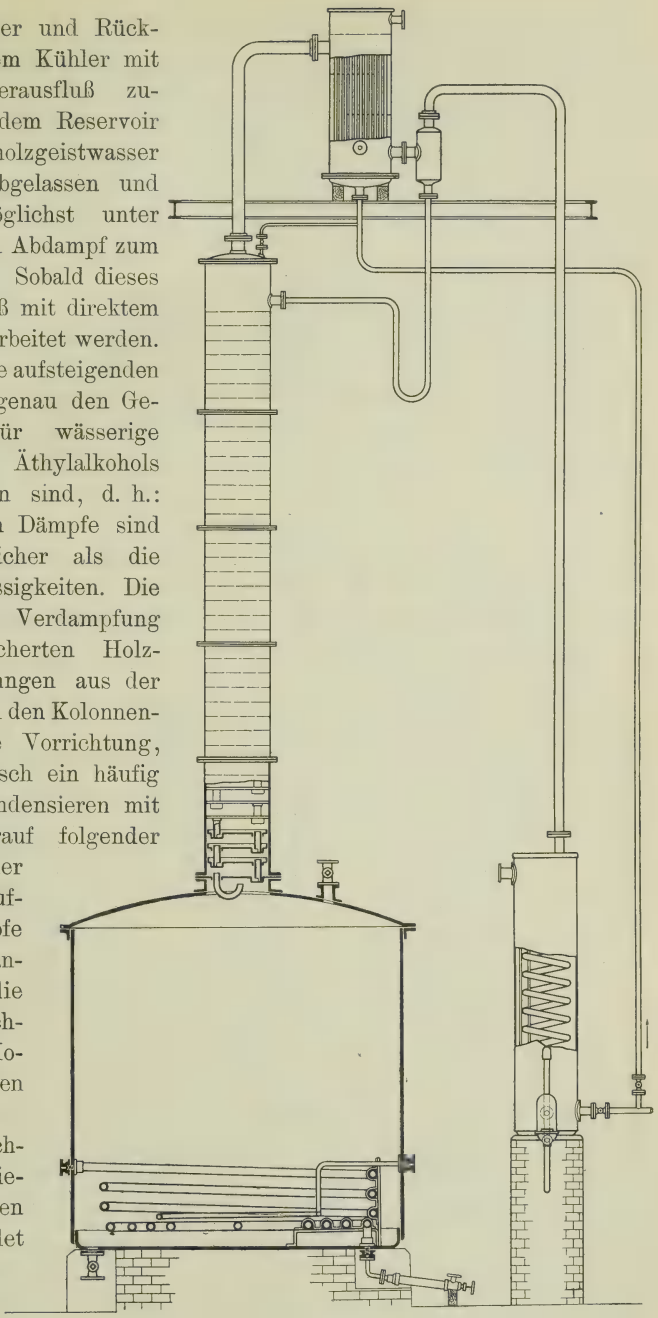


Fig. 5.

gekennzeichneten Sieb- und Glockenböden und letztere wieder nur in Fällen, in denen hochsiedende Körper in Frage kommen oder in denen mit einer eventuellen Verstopfung der engen Sieblöcher zu rechnen ist. In fast allen anderen Fällen bedient man sich als Füllmaterial der Siebböden. Ein solcher Boden ist auf seiner ganzen Oberfläche durchlocht, trägt an einer Stelle eine napfartige Vertiefung und an einer zweiten Stelle ein kupfernes Rohr, dessen Rand ca. 2 cm über die Sieboberfläche hervorragt.

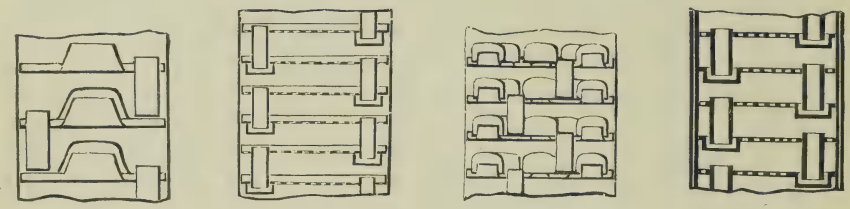


Fig. 6.

Die Siebe sind nun so in der Kolonne angeordnet, daß das Überlaufrohr eines oberen Siebes stets in den Napf eines unteren Siebes eintaucht, daß also Napf und Rohr durch die ganze Kolonne hindurch alternierend gestellt sind.

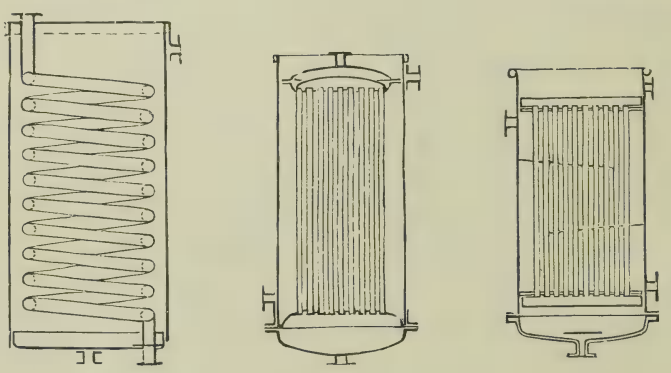


Fig. 7.

Das Wesen der Rektifikation. Die von unten aufsteigenden Holzgeistdämpfe gelangen an das erste Sieb, durchströmen von hier aus von Sieb zu Sieb gelangend die Kolonne und gehen vom obersten Siebe nach dem Kondensator. Derselbe stellt meistens einen Röhrenkühler dar, siehe Fig. 7 b und 7 c, welcher die eintretenden Dämpfe zum Teil kondensiert, und das Kondensat durch ein genügend langes Syphonrohr nach dem oberen Boden der Kolonne zurückleitet und diesen, entsprechend der überstehenden Höhe des Tropfrohres, mit einer ca. 2 cm

starken Flüssigkeitschicht bedeckt. Sobald diese Schicht erreicht ist, läuft die Flüssigkeit durch das Tropfrohr nach dem zweiten Sieb (von oben gerechnet) und so fort von Sieb zu Sieb, bis zurück in die Blase. Nach kurzer Zeit der Dampfentwicklung aus der Blase sind also sämtliche Siebe mit Flüssigkeitsschichten bedeckt, welche von dem aufsteigenden Dampfe getragen und durch die nachströmenden Dämpfe nach oben verdampft werden.

Wir haben also innerhalb der Kolonne eine aufsteigende Dampfströmung und eine nach unten gerichtete Flüssigkeitsströmung, letztere hervorgerufen durch die rückkühlende Wirkung des Kondensators.

Die aufsteigenden Dämpfe werden zunächst auf dem ersten Sieb kondensiert, aber von den nachströmenden Dämpfen weiter auf das zweite (von unten gerechnet) und sofort bis ins oberste Sieb auf dem Wege der wiederholten Verdampfung mit darauf folgender Kondensation etc. transportiert. Von da aus gelangen die Dämpfe in den als Rückflußkühler wirkenden Kondensator, und kühlt derselbe anfangs alle ihm zugeführten Dämpfe zurück. In dem Maße aber, als die zuströmenden Dämpfe das die Wandungen des Kondensators umgebende Wasser anwärmen, können nicht mehr alle aufsteigenden Dämpfe zurückgekühlt werden, wodurch ein Teil der am leichtesten siedenden Produkte durch den Scheidekörper in den eigentlichen Kühler gelangt, hier kondensiert und gekühlt wird, um als „Destillat“ in Erscheinung zu treten. Der im Kondensator verflüssigte Teil der Dämpfe fließt als heißes Kondensat auf den obersten Boden der Kolonne zurück und erhält beim Abwärtsfließen von Boden zu Boden die Flüssigkeitsschicht auf denselben in konstanter Höhe. Außerdem aber reichert dieser alkoholreiche Rücklauf auf seinem Wege von Boden zu Boden zurück nach der Blase die alkoholärmeren Flüssigkeitsschichten auf den Böden und ebenso die aufsteigenden Dämpfe mit Alkohol an. Auf diese Weise wird jede vom Kühler endgültig kondensierte, als Destillat austretende Holzgeistmenge so vielmal verdampft, kondensiert, wieder verdampft, endgültig kondensiert und aus dem Apparat ausgeschieden, als Böden vorhanden und der Weg von unten nach oben und von oben nach unten durch die Kolonne zurückgelegt worden ist. Aus diesen kurzen Betrachtungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann*), zeigt sich, welch führende Rolle der Kondensator an einem Rektifizierapparat einnimmt. Stets muß für eine bestimmte, stündlich zu erhaltende Menge Destillat von bestimmter Reinheit eine vielfache Menge desselben wiederholt verdampft, durch die Kolonne geleitet und zurückgekühlt werden, und wird deshalb

*) Näheres siehe Hausbrand, Wirkungsweise der Rektifizierapparate. Verlag von Julius Springer, Berlin.

die Erreichung einer bestimmten Leistung des Rektifizierapparates nicht nur bedingt durch die Größe der verdampfenden Heizfläche und der rückkühlenden Kondensationsflächen, sondern es ist dieselbe auch von dem Querschnitt der Kolonne an und für sich und der auf den Sieben befindlichen Tropf- bezw. Überlaufrohren abhängig. Harmonieren diese Verhältnisse nicht untereinander, so wird der Rektifizierapparat seine Schuldigkeit auch nicht tun.

Selbst angenommen, daß der Rektifizierapparat von kundiger Hand gebaut ist, daß also alle maßgebenden Faktoren miteinander im Einklang stehen, so ist es doch erforderlich zur möglichst schnellen Erlangung handelsfähiger Produkte in guter Ausbeute aus der Rohware, die günstigsten Arbeitsbedingungen eines jeden einzelnen Apparates bei der Inbetriebnahme desselben festzustellen und diese dem Arbeiter durch besondere Merkmale zu kennzeichnen. So markiert man die Dampfzuführung durch Manometer und Einschnitte am Dampfventil, oder Kreiseinteilung am Ventilrad. Die Wasserzufuhr zum Kondensator kann ebenfalls mittels Manometers und Zeigereinteilung am Wasserhahn sowie durch Messung der Temperatur des den Kondensator verlassenden heißen Wassers reguliert werden. Außerdem wird die richtige Dampf- und Wasserzufuhr vom geübten Arbeiter auch an der Anzeige des im Kühlerausfluß schwimmenden Alkoholometers und des damit zusammenhängenden Reinheitsgrades des Destillates erkannt. Häufig befindet sich auch auf der Blase noch ein Flüssigkeitsmanometer, welches den im Apparat herrschenden Druck, dessen Höhe von der jeweiligen Dampf- und Kühlwasserzufuhr abhängig ist, anzeigt. Hat man ein für allemal ausprobiert, bei welcher Druckhöhe dieses Manometers aus einer in Bezug auf Qualität und Quantität gleichen Einlage die besten Rektifikationsresultate erzielt werden, so bildet gerade dieses Instrument ein Hilfsmittel, um den neu eintretenden Arbeiter mit der Führung des Apparates vertraut zu machen. Geübte Destillateure bedürfen allerdings aller dieser Hilfsmittel nicht, welche bei solchen Leuten durch die Erfahrung ersetzt werden.

Um nun aus dem im Reservoir befindlichen Rohholzgeistwasser von 10 % das handelsübliche Produkt von ca. 80 % zu erhalten, füllt man das erstere mit der Vorsicht in die Blase des Rektifizierapparates ein, daß die obenaufschwimmenden Teeröle nicht mit in die Blase gelangen. Dann setzt man einige Eimer Kalkmilch zu und beginnt kräftig anzuheizen, eventuell mit Abdampf. Beginnen dann aber die Dämpfe in die Kolonne einzutreten, so wird dieser ab- und direkter Kesseldampf angestellt. Sobald das erste Destillat aus dem Ausflußkörper des Kühlers tritt, vermehrt man allmählich die Dampfzufuhr und läßt gleichzeitig im richtigen Verhältnis Kühlwasser in den Kondensator eintreten. Dampf- und Wasserzufuhr werden nun erfahrungsgemäß so reguliert, daß das Destillat mit ca. 96—99 % Tr. austritt.

Das anfangs laufende Destillat, der sogenannte Vorlauf, enthält die leichtsiedenden Begleitprodukte des Holzgeistes (Amine, Acetaldehyd etc.). Allmählich wird das Destillat reiner im Geruch, fließt wasserhell aus dem Kühler aus und ist meistens mit Wasser blank mischbar. Mit zunehmender Betriebsdauer verringert sich die Qualität des ausfließenden Destillates, und obgleich noch wasserhell austretend, trübt es sich beim Vermischen mit Wasser. In späterer Periode wird es damit milchig, noch später scheiden sich bei Wasserzusatz Ölpartien ab, und während das Destillat vorher klar und hochprozentig aus dem Kühler trat, läuft es in diesem Stadium milchig bei geringer Prozentigkeit; am Schluß der Operation treten Öl und Wasser getrennt aus dem Kühler aus, und sobald die Spindel 1—2 % anzeigt, gilt die Operation als beendet. Der Rückstand wird abgelassen, der Apparat zur Verhütung des Ansatzes von Unreinigkeiten eine kurze Zeit mit direktem Dampf ausgeblasen, und die Kolonne mit Hilfe des oben befindlichen Spülhahnes mit Wasser nachgespült. Das Destillat wird meistens in Ballons aufgesammelt und der Inhalt, soweit derselbe handelsfähig ist, zur Erlangung einer einheitlichen Handelsware nach Ansammlung genügender Mengen wieder zusammengemischt. Alle nicht handelsfähigen Fraktionen werden, soweit sie mit Wasser keine ölartige Körper ausscheiden, für sich separiert und, sobald eine Einlagecharge vorhanden ist, nochmals rektifiziert. Die ölhaltigen Fraktionen werden mit Wasser gewaschen, das Öl abgetrennt und das holzgeisthaltige Waschwasser der nächsten Rektifikation beigegeben.

Für die ausgewaschenen Öle hat man bisher noch keine Verwertung.

Es gilt als Erfahrungssatz, bei jeder Rektifikation immer nur in Bezug auf Qualität annähernd gleichartige Produkte gemeinschaftlich zu rektifizieren. Man ordnet deshalb vor dem Aufbereitungshause bestimmte Plätze an, auf welche die in den Betrieb zurückkommenden Fraktionen, in einige bestimmte Gruppen sortiert, gelagert werden, um denselben die von den Rektifikationen abfallenden gleichartigen Fraktionen immer wieder zuzustellen. Sobald von jeder Gruppe eine Einlagecharge vorhanden ist, wird dieselbe mit warmem Kondenswasser auf 50 % Tr. verdünnt und rektifiziert. Dabei wird der Hauptmenge nach wieder handelsfähige Ware erhalten und nur ein geringer Prozentsatz des Destillates kommt an den oben erwähnten Stapelplatz der Halbfabrikate zurück. Wenn sich vom Handelsprodukt eine Waggonladung gesammelt hat, wird der Inhalt der Ballons gemischt. Diese Operation wird gewöhnlich so ausgeführt, daß man mehrere Ballons durch einfaches Umlegen in ein in der Erde liegendes, mit gepolsterten Einfülllöchern versehenes, geschlossenes Reservoir entleert, in welches an tiefster Stelle das Saugrohr einer Pumpe angreift. In dem Maße, wie aus den Ballons das Produkt zuläuft, wird dasselbe von der Pumpe in ein höher stehendes Eisenreservoir befördert, in welchem eine gleichmäßige Mischung erfolgt. Es wird dann kontrolliert,

ob das Produkt den Anforderungen der Käufer entspricht und nach Einstellung auf die erforderliche Konzentration in die üblichen Versandfässer aus Holz oder Eisenblech oder direkt in Kesselwagen entleert. Es mag noch hervorgehoben werden, daß man diesem ersten Abtrieb meist wenig Sorgfalt zuwendet, und das Destillat solange direkt in das Mischreservoir leitet, als es mit Wasser mischbar ist. Dann erst sortiert man die Nachläufe ab, welche wieder hochprozentig gemacht und dann dem 80 % igen Holzgeist beigemischt werden. Die oben beschriebene sorgfältigere Aufarbeitungsweise benutzt man, wenn der produzierte Rohholzgeist in eigenem Betriebe weiter auf Reinmethyl verarbeitet werden soll.

Nachdem wir so den Holzgeist von seinem Auftreten bis zum Bahnversand verfolgt haben und uns auch gleichzeitig über die allgemeinen Eigenschaften und die Wirkungsweise von Kolonnenapparaten durch unseren Führer informieren ließen, kehren wir zum Dreiblasensystem zurück, um zu sehen, was aus der, aus den Kalkblasen abgelassenen Lösung des holzessigsauren Kalkes geworden ist.

Aufarbeitung der Kalkacetatlauge. Unterhalb des Dreiblasensystems befinden sich 2—3 Holzbottiche, welche abwechselnd die rohe Lösung des holzessigsauren Kalkes aufnehmen. Jede der Kalkblasen der zwei vorhandenen Dreiblasensysteme kann durch eine Umschaltleitung mit den Bottichen behufs Entleerung der schmutzig kaffeebraunen, intensiv empyreumatisch riechenden Holzkalklauge in Verbindung gebracht werden. Während nun ein Bottich die rohe Lauge aufnimmt, befindet sich der zweite im Klärstadium, während ein dritter bereits geklärt ist und deshalb filtriert wird. Die Filtration geschieht mit Hilfe einer Filterpresse, welche so hoch auf einem Podium über den Bottichen steht, (siehe Figur 3) daß noch ein Bottich mit genügendem Gefälle nach den Verdampfpfannen aufgestellt werden kann. Jeder der Bottiche steht durch einen Schlammhahn mit einem kleineren Reservoir in Verbindung, in welches der sich beim Klären der Lauge absetzende Schlamm abgelassen wird. Die blanke Lauge wird von der Filterpressenpumpe — unter Ausschaltung der Presse — nach den obengenannten Reservoir gepumpt. Ist der Schlammbottich gefüllt, dann tritt die Filterpresse in Funktion und schafft die filtrierte Lauge gleichfalls nach jenem Bottich, welcher Gefälle nach den Eindampfpfannen hat. Das Waschwasser der Preßkuchen dient zum Anrühren der Kalkmilch. Die Eindampfpfannen sind wegen der Entwickelung brenzlicher, die Augen reizender Dämpfe unter Abzugsschloten untergebracht.

Die einzudampfende Kalkbrühe enthält, wie weiter oben ausgeführt, ca. 20% Holzkalk in Lösung. Den Rest bildet Wasser und diverse dem Teer entstammende Nebenbestandteile, welche sowohl den intensiven Geruch als auch die dunkle Farbe der Brühe bedingen. Da das darin enthaltene Calciumacetat durch Eindampfen mit nachfolgender Kristallisation

nicht zu gewinnen ist, indem die Kristalle die Mutterlauge nicht abgeben, so ist man gezwungen, dasselbe auf dem Wege der Verdampfung der Gesamtlauge als Trockenrückstand zu gewinnen.

Früher bediente man sich zum Eindampfen kupferner oder eiserner Pfannen, welche terrassenförmig übereinander angeordnet und mit direktem Feuer beheizt waren. Die ersten, der Feuerstelle am nächsten liegenden Pfannen dienten zum Vorkonzentrieren der Kalklauge, die letzte Pfanne zum Trockendampfen und Darren des Holzkalkes. Da nun bei Anwendung von direktem Feuer Zersetzungen sehr leicht eintreten können oder fast unvermeidlich sind, und die ganze Anlage mehr Raum und Aufsicht erfordert, so findet man in modern eingerichteten Fabriken nur noch durch Dampf geheizte Abdampfpfannen, und zwar werden dieselben aus Eisen oder Kupfer gefertigt und sind durch Doppelböden oder Schlangen heizbar.

Um nun zu entscheiden, welche dieser Formen für die Praxis die geeignetste ist, müssen wir uns vergegenwärtigen, daß täglich mindestens ca. 6000 kg Kalklauge resultieren, welche ca. 1250 kg grauen Holzkalk von 80% und 4800 Liter Wasser enthalten, welch letztere durch Verdampfen entfernt werden müssen. Anfangs geht die Verdampfung des Wassers aus der relativ dünnen Lauge gut von statten, sobald aber bei fortschreitender Konzentration eine Salzhaut auf der Oberfläche auftritt, läßt die Intensität der Verdampfung schon ganz bedeutend nach und kommt fast zum Stillstand, sobald Ausscheidung von Calciumacetat eintritt und die Masse in dieser Periode breiförmig geworden ist. Es ist daher unter allen Umständen erforderlich, zur Erreichung einer weiteren genügend schnellen Verdampfung die Lauge kräftig durchzurühren. Aus diesem Grunde ist die Anwendung von Verdampfschlangen, welche durch ihre Lage am Boden der Pfanne ein Umrühren fast unmöglich machen, ganz ausgeschlossen und sind einzig und allein Pfannen mit Doppelboden brauchbar.

Unser Führer glaubt uns hier noch darauf besonders aufmerksam machen zu müssen, daß vor nicht langer Zeit eine heftige Explosion einer Kalkpfanne stattgefunden habe. Der kupferne Innenboden sei plötzlich mit elementarer Gewalt nach innen durchgedrückt und dadurch am Flansch abgerissen worden, wodurch der Inhalt der Pfanne im ganzen Raum herumgeschleudert worden und der Dampf ausgeströmt sei. Man zeigt uns die Spuren dieser Explosion und auch die einzelnen Bruchstücke des Kupferbodens. — Auf unsere erstaunte Frage, wie bei einer solchen Wandstärke derartiges vorkommen könne, erklärt man uns, daß zuerst die Qualität des verwandten Kupfers in Zweifel gezogen worden sei. Nachdem jedoch die Zerreißproben und die analytischen Untersuchungen eine ganz normale Kupferqualität erwiesen hatten, mußte man diesen Einwand fallen lassen, und habe dann die von der Behörde angeordnete Untersuchung auch ergeben, daß hier lediglich die Folgen eines sogen. Wasserschlages, d. h. plötzliche Entfaltung des Dampfes vor dem Ablassen des Kondenswassers aus dem

Doppelmantel, vorlägen. Diese Erscheinung sei schon häufig beobachtet und meistens auf die Unachtsamkeit des Personals zurückgeführt worden. Unsere weitere Frage, welches die beste Form und Größe der Eindampfungspfannen sei, beantwortet unser Führer dahin, daß große Pfannen unter allen Umständen mit mechanischen Rührwerken ausgestattet werden müssen, denn für menschliche Kraft ist es einfach unmöglich, die in derartigen Pfannen verbleibenden Salzmassen in zweckentsprechender Weise bewegen zu können. Außerdem sei noch zu berücksichtigen, daß die Verdampfung des Kalkes bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt desselben von ca. 40 % relativ schnell und mit normalen Dampfverbrauch verläuft, daß aber die Entfernung dieser letzten Wassermengen ganz erhebliche Zeit und annormal hohe Dampfzufuhr beansprucht.

Man wäre also bei der Anwendung großer Pfannen gezwungen, während der Endperioden mechanische Rührwerke in Gang zu setzen, wodurch in Verbindung mit dem hohen Dampfverbrauch, welchen gerade die Überführung des pastenförmigen Kalkes (mit ca. 40 % Wasser) in Trockenkalk erfordert, derselbe relativ hoch belastet wird. Darum arbeitet man am besten mit kleineren Pfannen, welche den Kalk, ohne daß ein Umrühren erforderlich ist, nur bis zur pastenförmigen Konsistenz eindampfen.

Dieses Produkt wird ausgestochen und dann das Fertigtrocknen dieser tiefbraunen, zwischen den Fingern ohne Ankleben knetbaren Masse, durch flaches Ausbreiten derselben auf gußeisernen Darrplatten besorgt. Diese Darrvorrichtung befindet sich bei Anwendung von liegenden Retorten auf der oberen Sohle des Ofens und wird durch die abziehenden Feuergase der Retortenfeuerung kostenlos beheizt, wie wir dies schon früher kennen gelernt haben.

In anderen Fällen legt man auch besondere Kalkdarren in der Weise an, daß man unterhalb einer Herdsohle die Fuchsgase zickzackförmig führt und die dadurch gebildeten Heizkanäle mit gußeisernen Platten abdeckt. Eine solche Darre ist in Figur 1b wiedergegeben.

Manchmal beheizt man auch die Darren durch eine besondere Feuerung, deren Kanäle unter den Gußplatten hin- und hergeführt sind. Der feuchte Kalk kommt der Feuerstelle am nächsten und wandert dann mit den Feuergasen, sodaß ein Anbrennen nicht möglich ist. Diesen Darren gibt man häufig die Form eines Hufeisens.

Was nun die Form der Eindampfpfannen anbelangt, so haben sich kupferne Pfannen mit Doppelboden gut bewährt. Doch sehen wir zu, wie in unserem konkreten Falle die Kalkgewinnung betrieben wird. Wir erinnern uns, daß die vom Dreiblasensystem kommende Rohkalklauge zunächst abgeklärt und die klare Lauge dem Sammelreservoir zugepumpt wurde. Der vorher abgelassene Schlamm wurde dann von einer Filterpresse mit absoluter Auslaugung des Preßrückstandes aufgegriffen und demselben Sammelbottich für filtrierte Kalklauge zugeführt. In diesem liegt eine

Schlange, durch welche Abdampf oder die dem Luftrohr der Kühler der Dreiblasensysteme nach dem Methylstadium entströmenden Auspuffdämpfe geleitet werden. Die Vorratslauge wird auf diese Weise nicht nur kostenlos vorgewärmt, sondern es tritt auch eine gewisse — wenn auch geringe — Vorkonzentration ein. Alle sich im Reservoir abscheidenden Teerreste werden dabei nach Möglichkeit — d. h. ohne großen Zeitverlust zu verursachen — mit Hilfe eiserner Abschäumlöffel entfernt. Dieses Reservoir steht durch Leitung mit einer kupfernen Eindampfpfanne (Fig. 8) in Verbindung, welche die Kalklauge bis zum Festwerden eindampft, wobei ein Rühren nicht erforderlich ist.

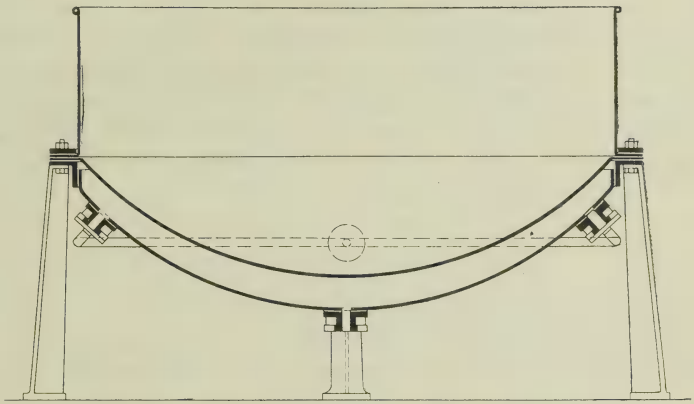


Fig. 8.

Eindampfpfanne für essigsauren Kalk. Runde Form.

Sobald der Kalkbrei eine tiefbraune Farbe angenommen hat und beim Kneten zwischen den Fingern kaum oder nicht mehr anhaftet, wird der Inhalt in Gefäße entleert, welche entsprechend den lokalen Verhältnissen einen leichten Transport nach der Kalkdarre auf den Retortenofen gestatten. Sind besondere Darren zur ebenen Erde angelegt, wie dies kurz vorher beschrieben ist, so plaziert man die Verdampfpfannen stets dicht neben diese Räume und wirft ohne Zwischentransport den Verdampfungsrückstand durch eine Mauerluke direkt auf die Darre. Die Darrung des Kalkes hat in erster Linie den Zweck, die schwierig zu entfernenden letzten Wassermengen des Feuchtkalkes leicht und billig soweit zu entfernen, daß das fertige Produkt die handelsübliche Konzentration von 80—82% Calciumacetat bekommt.

Außerdem bezweckt man damit die möglichste Entfernung von flüchtigen Teerölen, Teerresten etc., welche die Kalklauge trotz Einstellung derselben auf schwach saure Reaktion mechanisch einschließt und hartnäckig zurückhält und die dann dem Kalk den empyreumatischen Geruch erteilen

und die tiefbraune Farbe seiner wässerigen Lösung bedingen. Dieser Zweck wird aber nur unvollständig erreicht, denn bei der in Frage kommenden Darrtemperatur ist ein perfektes Ausschwelen dieser Produkte nicht zu erreichen. Die infolge der Entwickelung beißender, empyreumatischer Gerüche nicht gerade angenehme Arbeit des Kalkdarrens besteht in einem häufigen Wenden des Kalkes, wobei das tiefbraune Produkt mit fortschreitender Darrdauer allmählich eine immer hellere ins Graue gehende Farbe annimmt, den knetbaren Zustand verliert und dem Zerdrücken zwischen den Fingern allmählich mehr Widerstand entgegensetzt.

Sobald der Kalk durch seine ganze Masse die graue Farbe angenommen hat und beim Drücken zwischen den Fingern leicht zu einem trockenen Pulver zerfällt, ist die Darrung beendet. Dann pflegt man den Kalk mit Hilfe einer Handwalze (nach Art der Chausseewalzen), direkt auf der Darre etwas zu zerkleinern, und danach in Säcke zu füllen, welche gewöhnlich ca. 60—70 kg fassen. Dieses Produkt stellt den Graukalk des Handels dar und zeigt derselbe ungefähr folgende quantitative Zusammensetzung:

ca. 10 % Wasser,
„ 84 % Calciumacetat, maximal
„ 6 % Fremdbestandteile (Teer, CaO, $CaCO_3$ etc.).

Von diesen 10 % Wasser gehen ungefähr 4—6 % schon bei 150° C. weg, der Rest erst bei höherer Temperatur.

Da der Kalk auf Basis von 80—82 % Calciumacetat gehandelt wird, Überprocente aber nicht berechnet werden, so hat der Fabrikant durchaus kein Interesse, die Darrung bei Temperaturen vorzunehmen, bei denen der Holzkalk anfängt, seinen normalen Wassergehalt schon abzugeben.

Braunkalk. Außer dem Graukalk findet man im Handel noch ein zweites Kalksalz der Holzessigsäure, nämlich den sogen. Braunkalk. Dieser hat je nach seiner Herkunft eine sehr wechselnde Beschaffenheit, und wird dieses Produkt heutzutage in fabrikmäßig betriebenen Holzverkohlungen kaum noch erzeugt. Die Herstellung des braunen Holzkalkes unterscheidet sich im Wesentlichen von der Herstellung des grauen Kalkes dadurch, daß zur Herstellung des letzteren destillierter, also teerfreier, heller Holzessig zur Absättigung gelangt, während Braunkalk durch Absättigung des rohen, schwarzen, teerhaltigen Holzessigs, meistens unter Anwendung direkter Unterfeuerung hergestellt wird. Der dabei resultierende Verdampfungsrückstand ist also mit dem vollen Teergehalt des Holzessigs beladen, und da derselbe ca. 10 % des Holzessigs beträgt, so ergibt sich, daß der Braunkalk einen viel geringeren Gehalt an Kalkacetat haben muß als der Graukalk, und bewegt sich derselbe zwischen 50 und 65 % reines Calciumacetat.

Die Herstellung erfolgt meist in der Weise, daß man den rohen Holzessig in Bottichen mit Kalkbrei neutralisiert, und die Lösung alsdann, meistens unter Verzicht auf den im Holzessig enthaltenen Holzgeist, bis zur Trockene eindampft. In Rußland wird in dieser primitiven Weise von den Bauern ein sehr minderwertiges Produkt erzeugt, welches von den Essigsäurefabriken der sehr wechselnden Zusammensetzung wegen nach Analysenbefund bewertet wird.

Etwas besser eingerichtete Verkohlungsanlagen pflegen den rohen Holzessig mit Kalk zu neutralisieren, darauf den Holzgeist unter Anwendung von direktem Feuer abzudestillieren, und dann erst die gleichfalls mit direktem Feuer ausgeführte Verdampfung des Blasenrückstandes auf Braunkalk vorzunehmen.

Verwendung des Essigteeres. Wir haben bisher von den im Holzessig enthaltenen Produkten: Essigsäure, Holzgeist sowie Teer die Verarbeitung der beiden ersteren verfolgt, und es bliebe nur noch die Verarbeitung des Teeres übrig. Wie schon erwähnt wurde, enthält der geklärte Holzessig noch einen gewissen Prozentsatz an Teer gelöst, und zwar ist der Teergehalt des Holzessigs direkt proportional seinem Gehalt an Essigsäure und auch an Holzgeist, da diese Produkte dem Holzessig erst die Fähigkeit erteilen Teer in Lösung zu halten. Dieser Teergehalt bedingt die Farbe des Holzessigs, so daß dunkle Roh-Holzessigsorten relativ viel und helle relativ wenig Essigsäure bezw. Methylalkohol enthalten. Wird nun der teerhaltige Holzessig im Dreiblasensystem der Destillation unterworfen, so hinterbleibt der Teer als Rückstand. Derselbe verbleibt während einiger Operationen in der Blase und wird dann am besten in fahrbare Kästen entleert und verbrannt, weil er infolge seiner partiellen Löslichkeit in Wasser einer besseren Verwendung nicht fähig ist. Die Art der Verbrennung ist auf Seite 99 des näheren beschrieben.

Aufarbeitung des Holzteeres. Unser Führer führt uns zurück zu der Hauptteergrube, welche sich unterhalb der 6 Klärbottiche für Rohholzessig befindet, und in welche der Teer aus diesen Bottichen mit Hilfe der früher beschriebenen Ablaßvorrichtungen befördert wird. Dieser Teer enthält außer Holzessig und Holzgeist die in der Zusammenstellung (S. 35, 110) angeführten Bestandteile, von denen besonders die Kohlenwasserstoffe in früheren Zeiten, als unsere Beleuchtungstechnik noch nicht die heutige Vollkommenheit erreicht hatte und Petroleumdestillate noch nicht auf dem Markt waren, als Beleuchtungs- bezw. auch als Schmiermittel verwandt wurden. Der ungeheure Aufschwung der Petroleum-, Steinkohlen- und Braunkohlendestillationsindustrie liefert jetzt die im Holzteer enthaltenen Produkte in unendlich großen Mengen zu Preisen, zu denen die Holzteerdestillate niemals erzeugt werden können. Deshalb spielt heute — wie unser Führer bemerkt — in Holzverkohlungsanlagen die weitere Aufarbeitung des Holzteeres nur eine untergeordnete Rolle, und

wo nicht lokale Verhältnisse einen günstigen Absatz der leichten und schweren Öle, sowie des Pechs ermöglichen, begnügt man sich damit, aus dem Teer die noch darin enthaltenen Holzgeist- und Essigsäuremengen zu gewinnen, wobei der Handelsteer im technischen Sinne wasserfrei zurückbleibt. Außer diesen beiden Bestandteilen hat das bei Buchenholzverarbeitung im Buchenholzteer enthaltene und in neuerer Zeit vielfach zur Bekämpfung der Tuberkulose angewandte Kreosot eine Bedeutung, und kann dieses hochbewertete Produkt unter Umständen den Fabrikanten zu einer Aufarbeitung des Teeres veranlassen, sei es, daß derselbe den Kreosotfabriken ein stark kreosothaltiges Rohöl liefert oder selbst die Rein-

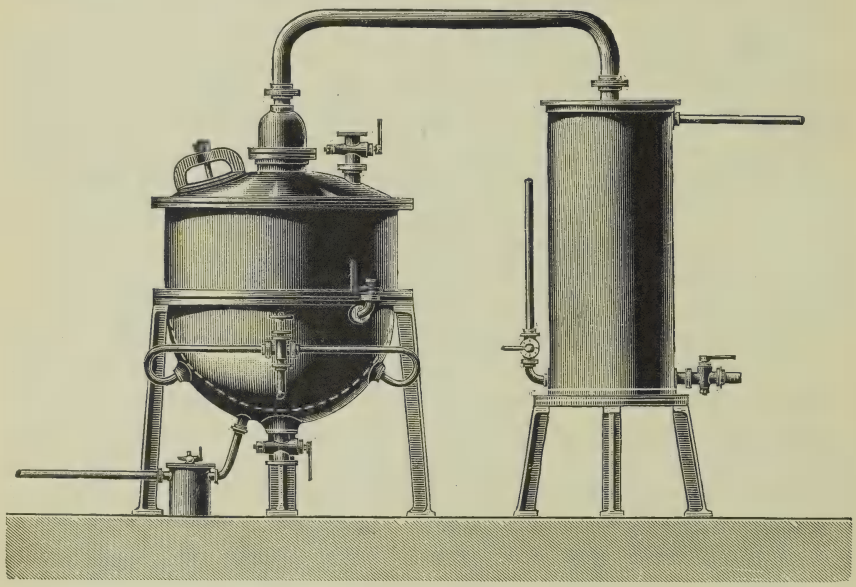


Fig. 9.

Destillationsapparat für wasserfreien Holzteer.

darstellung des Kreosotes und Guajakols vornimmt. Je nachdem man also den Teer nur entwässern oder denselben total aufarbeiten will, wendet man verschiedene Apparate an. Man wählt in den allermeisten Fällen das erstere Verfahren, wobei man nur nötig hat, den Teer in einer kupfernen, durch Schlange geheizten Blase (Fig. 9) einer vorsichtigen Destillation zu unterwerfen. Diese Operation wird häufig in der Essigblase des Dreiblasensystems vorgenommen, wobei das Übersteigrohr derselben unter Ausschaltung der Kalkvorlage direkt mit dem Kühler verbunden wird. Mittels einer durch einen Dreiweghahn mit der Teergrube in Verbindung zu bringenden Zweigleitung der Essigpumpe wird der Teer nach Ansammlung einer Charge in die Essigblase des Dreiblasensystems oder in die Blase eines besonderen,

analog gebauten Apparates (Fig. 9) gepumpt und dann vorsichtig angeheizt. In kurzer Zeit erwärmt sich der Teer, und es treten aus dem Kühler heller holzgeisthaltiger Holzessig und leichte Teeröle aus. Die Destillation muß vorsichtig und langsam geschehen, da der Teer beim Abtreiben der wasserhaltigen Anteile große Neigung zum Übersteigen besitzt. Sobald das Destillat nur noch tröpfelt, ist die Destillation beendet, zu welchem Zeitpunkt ca. 20—25 % der Einlage als Destillat gewonnen worden sind. Als Durchschnittsresultat einer Destillation von 5000 l Teer resultieren ca. 1000 kg Gesamtdestillat, welches aus ca. 800 kg Rohholzessig und ca. 200 kg leichtem Öle besteht. Der vom Öl mechanisch befreite Holzessig kommt mit dem geklärten Rohholzessig gemeinschaftlich zur Aufarbeitung. Der in der Blase verbleibende Teer wird nach erfolgter Abkühlung nun direkt in die Teerversandfässer abgelassen.

Wir sind somit mit der Besichtigung der Aufarbeitungsanlage fertig geworden, und nachdem uns unser Führer noch in das Kessel- und Maschinenhaus kurz eintreten läßt, folgen wir demselben in die Kontorräumlichkeiten, wo an den Wänden hängende Photographien unsere Aufmerksamkeit erregen. Beim Nähertreten erblicken wir Bilder, welche die frühere Einrichtung des Werkes wiedergeben und uns erkennen lassen, daß das eben besichtigte Werk von Anfang an durchaus nicht so ausgesehen hat, wie in seinem jetzigen vollkommenen Stadium. Wie uns erklärt wird, sei anfangs die durch die Photographien wiedergegebene Anlage eine verfehlte gewesen, weil man nicht die richtigen Personen und Lieferanten zur Errichtung gehabt hätte. Überhaupt — führt unser Mentor aus — sei es für einen rationellen Betrieb unerläßlich, daß derselbe gut durchdacht und praktisch erprobt angelegt würde, und wenn jemand dem Gedanken der Neuanlage einer Holzverkohlung näher treten wollte, möge er sich, falls er nicht selbst durch und durch Fachmann ist, d. h. nicht allein den Gebrauch der zu bestellenden Einrichtungen, sondern auch den Bau derselben vollkommen beherrscht, an eine solche Firma oder überhaupt an eine Persönlichkeit wenden, welche bereits mit Erfolg derartige Einrichtungen gebaut hat. Unser Führer betont dabei ausdrücklich, „derartige“ Anlagen und „mit Erfolg“, denn es könne hier gar nicht in Betracht kommen, daß die betreffende Persönlichkeit vielleicht größte Weltetablissements konstruiert, gebaut und installiert hätte, auch dürfe man kein Gewicht darauf legen, daß eine solche Firma anscheinend nahe verwandte Industrieanlagen, wie z. B. Spiritusfabriken, Fabriken zur Aufarbeitung anderer Destillationsprodukte etc. mit tadelloser Sicherheit ausführte, es käme auch nicht darauf an, daß die betreffenden Werkstätten bewährte mechanische Einrichtungen und ein vorzügliches Renomée besäßen, sondern einzig und allein maßgebend sei der Umstand, daß die für die Holzverkohlung und die anschließenden Industrien, wie Essigsäure-, Aceton- und Formaldehydfabrikation etc., liefernden Apparatebauanstalten in der Lage seien,

die Richtigkeit der ihnen vorgelegten Konstruktionszeichnungen aus eigener Erfahrung zu prüfen bezw. über eigene Konstruktionen für diese Industrie verfügten. Man würde total fehl gehen, wenn man etwa Apparate für verwandte Industriezweige, wie z. B. für die schon genannte Spiritusfabrikation, kopieren würde. Bei den vorkommenden Rektifikationen z. B. handele es sich nicht allein um eine einfache Konzentration wie in der Spiritusindustrie, sondern um äußerst peinliche Ausscheidungen von die Fabrikate begleitenden Fremdkörpern, von welchen hier nur die Reihe der empyreumatischen Körper und das Aceton erwähnt sein mögen. Was von den Rektifizierapparaten gesagt worden ist, gilt auch z. B. in ganz besonderem Maße von den Retorten. Retorten, wie sie bei der Steinkohlengasfabrikation gebräuchlich sind, unmittelbar verwenden oder die dort gemachten Erfahrungen auf die Holzverkohlungsindustrie übertragen zu wollen, dürfte beim Betriebe zu Enttäuschungen führen. Unser Führer nennt uns einen ganz bestimmten Fall, in welchem eine Holzdestillation sich durch eine Fabrik, welche Gasanstalten als Spezialität baute, eine derartige Retortenanlage trotz dringendster Warnung seitens einiger Fachleute konstruieren ließ. Der Erfolg war natürlich negativ. Eine andere namhafte Holzdestillation, welche sich ihre Retortenanlage durch einen ebenso namhaften Hütteningenieur konstruieren ließ, mußte in kurzer Zeit einsehen, daß sich nicht Erfahrungen anderer Industriezweige auf die Holzverkohlung unmittelbar übertragen lassen.

Dem neu in die Branche Eintretenden werden sich, erwähnt weiter unser Mentor, stets eine ganze Anzahl Persönlichkeiten und Firmen zur Verfügung stellen, welche gern bereit sind, gegen Entgelt ihr Wissen und ihre Erfahrungen zur Verfügung zu stellen. Da sei zunächst die Gruppe der Rezepten- und Zeichnungenhändler, welche unfehlbare Konstruktionen und Verfahren, meist Praxisverfahren genannt, gegen geringe Vergütung zu verhökern suchen. — Als zweite Gruppe erscheine die Serie der Werkmeister, Vorarbeiter, Destillateure etc., welche meist mit noch bescheideneren Ansprüchen ihre bedeutenden Erfahrungen gegen Übertragung einer Stellung zum besten geben wollen. Diese Leute verstehen angeblich meist alles, können alles selbst machen, brauchen selbstverständlich weder Chemiker, noch Ingenieur, noch sonst jemand, da sie, wie gesagt, ja alles schon selbst gemacht haben. — Außer denjenigen Fachleuten, welche bereits wirklich etwas geleistet haben und in der Lage sind, mit ihrem guten Ruf für ihre Darbietungen einzustehen, melden sich selbstverständlich alle Werkstätten, welche glauben, die fraglichen Einrichtungen herstellen zu können. Vorher schon habe er, spricht der Führer weiter, darauf hingewiesen, welche Gefährdung die Übertragung der in Frage stehenden Einrichtungsgegenstände an letztgenannte Unternehmergruppen in sich schließt.

Selbstverständlich will unser Führer weder direkte noch indirekte Empfehlungen an den Mann bringen. Er muß es vielmehr jedem selbst überlassen, eine geeignete Persönlichkeit im Sinne dieser Ausführungen

zu suchen. Aber auf einen anderen Punkt will er uns noch aufmerksam machen, da es ein alter und immer wiederkehrender Fall sei, daß bei Neueinrichtungen, bei welchen meistens die haushälterische Anwendung der vorhandenen Mittel eine große Rolle spiele, am unrichtigen Ende gespart werde. Während sehr häufig für die Bauten ganz unverhältnismäßig hohe Summen geopfert werden, wird an den eigentlichen Einrichtungsgegenständen unnötig gespart. Z. B. gebe es Leute, welche absolut die erforderlichen Wandstärken der Retorten und der sonstigen Apparate nicht allein auf das knappste Maß beschränken, sondern dieses nach Möglichkeit noch unterschreiten wollen. Sodann herrsche bei vielen die Meinung, daß sich die teuren Metalle, in diesem Falle namentlich Kupfer durch Eisen, sehr häufig auch Silber durch Ton, vorteilhaft ersetzen ließen. Auch bei der Anordnung und Ausführung des Leitungsnetzes würde vielfach an unrichtiger Stelle gespart. Alle Leitungen solle man immer so legen, daß die Regulierung der darin bewegten Flüssigkeiten und Dämpfe dort geschehen kann, wo die betreffende Bedienungsmannschaft ihren ständigen Aufenthalt hat. Ein Fehler, der sehr häufig immer noch bei Neuanlagen gemacht wird, sei die mangelnde Ausnutzung der Gefälle. Gerade in einem Destillationsbetriebe, wo die Destillate sich bereits infolge der ihnen erteilten Bewegung auf- und absteigend fortbewegen, sollte es eines solchen Hinweises gar nicht mehr bedürfen, und doch findet man Betriebe, betont unser Führer, in welchen — infolge unrichtiger Aufstellung der Kondensationseinrichtungen — großartige Fördervorichtungen erforderlich sind. Auch vergesse man nicht im eigensten Interesse, die Einrichtung von entsprechenden Sicherheitsvorrichtungen. Es bezieht sich dies sowohl auf die Verhütung von Feuersgefahr als auch auf die schnelle Erstickung ausbrechender Brände. Schließlich gebe man auch den Arbeitern ihr gutes Recht und sorge für gut gelüftete und zweckentsprechend eingerichtete Arbeitsräume.

Es liegt in der Natur der Sache, daß der Kreis von Personen, welche wirklich Einrichtungen und Betriebe der Holzverkohlungsindustrie mit ihren Nebenzweigen vollkommen beherrschen, sehr klein ist. Dieses habe seinen Grund darin, daß bis etwa zur Mitte der achtziger Jahre der Betrieb der Holzverkohlungsanstalten sich in den Händen einer Gruppe von wenigen Fabriken befand, welche prinzipiell im eignen Interesse die Geheimhaltung aller in Betracht kommenden Verhältnisse sich gegenseitig zur Pflicht gemacht hatten.

Es könnten also nur solche Leute etwas Brauchbares leisten, die mit oder in dieser Industrie groß geworden seien.

Wir verlassen nunmehr die Fabrik, an deren Besichtigung sich der Leser im Geiste sicher beteiligt hat, zeigte ihm dieselbe doch den ganzen Betrieb einer Laubholzverkohlung mit liegenden Retorten, und konnten alle Produkte von ihrer Entstehung bis zu ihrer Überführung in die handelsübliche Form verfolgt werden.

2. Verkohlungsanlage mit stehenden Retorten.

Nachdem wir nun bis auf das Kessel- und Maschinenhaus, die als allgemeine Teile jeder Fabrikanlage einer späteren Besprechung unterzogen werden sollen, alle die zur Ausführung der Verkohlung des Holzes und der Aufarbeitung der Rohprodukte erforderlichen Maschinen und Apparate kennen gelernt haben, ist es erforderlich, auch andere Verkohlungssysteme einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Konstruktion und Einmauerung von stehenden Retorten. Da die Verkohlungsöfen — also gemauerte Hohlräume, in denen verkohlt wird — als längst überholte Form von Verkohlungsapparaten nicht in den Rahmen unserer Betrachtungen gehören, so bleiben uns eigentlich zur Verarbeitung von Laubscheitholz oder sonstigem großstückigen Holz nur die Anordnung der Retorten in aufrechter Form und inhaltlich sehr groß bemessene Retorten übrig. Die stehenden Retorten werden meistens für Laubholz verwandt und gewöhnlich in denselben Größenverhältnissen gebaut, wie wir dies für die liegenden Retorten kennen gelernt haben, also beiläufig 3 m hoch und ca. 1,25 m im Durchmesser. Die Retorten hängen völlig frei in dem am oberen Rande mit einem gußeisernen Ring abgedeckten Feuerraum, in welchem die Retorte, lagernd auf ihrem Bordrand, mit Hilfe eines elektrisch oder auf andere Weise angetriebenen Kranes eingehängt wird. Die Retorte selbst wird mit einem Deckel verschlossen, dessen Konstruktion und Verschlußart wiederum den Verschlüssen der liegenden Retorten gleichen. Die Beheizung der Retorten geschieht nach dem gleichen Prinzip wie bei den liegenden Retorten, d. h. es ist Fürsorge getroffen, daß die Flammen niemals in direkte Berührung mit der Retorte kommen können und daß die Retorte in ihrem ganzen Unfang gleichmäßig beheizt wird. Die Anordnung der Feuerung wird so getroffen, daß man den Rost ca. $1^1/_2$ bis 2 m unterhalb des Retortenbodens anbringt und diesen noch durch ein gegittertes Gewölbe schützt. Bei dieser Bauart der Feuerung bedarf es einer sehr hohen Ofenkonstruktion und bedingt dies erhebliche Mehrkosten für Ofenanlage und Gebäude. Man baut aus diesem Grunde die Feuerungsanlage vielfach auch so, daß man einen Vorherd vor die Retorte legt und zwischen Rost und Umhüllungsmauerung der Retorte eine hohe Feuerbrücke einschaltet, welche die vom Roste aufsteigenden Flammen bricht, so daß nur flammenlose Feuergase unter die Retorte kommen. Dieselben durchziehen den zwischen Retorte und Mauerwerk belassenen Feuerungsraum und entweichen nach oben in einem dicht unter dem gußeisernen Verschlußring der Retorte befindlichen Abzugskanal und von da durch den Fuchs in den Schornstein. Diese bei stehenden Retorten notwendige Anordnung der Feuerung läßt es schwer zu, zwei Retorten durch ein gemeinschaftliches Feuer zu beheizen, wodurch naturgemäß ein gewisser Mehrverbrauch an Feuerungsmaterial bedingt wird.

Generatorgasfeuerung. Man ist deshalb bei Anlage stehender Retorten von den Einzelfeuerungen abgegangen und wendet für gemeinschaftliche Beheizung der Retorten eine Feuerzentrale in Form der bekannten Generatorgasfeuerung an, wenn die Größenverhältnisse der Anlage dieses zulassen. Der Generator liegt zur Seite der Retortenreihe, damit nicht durch lange Zuführungskanäle Wärmeverluste entstehen. Wie bekannt, wird eine Generatorgasanlage in der Weise betrieben, daß durch unvollständige Verbrennung einer genügend hohen und heißen Kohlenschicht mit Luft (Primärluft) ein wesentlich aus Kohlenschwelprodukten (Wasserstoff, Methan, Äthylen, Teerdämpfen), Kohlenoxyd und Stickstoff bestehendes Gasgemisch gebildet und zum eigentlichen Verbrennungsherd in Gaskanäle geleitet wird, wo es mit einer neuen Luftmenge (Sekundärluft) gemischt und verbrannt wird. Diese Sekundärluft wird, wie auch die Primärluft in besonderen Wärmespeichern durch die nach dem Schornstein abziehenden Rauchgase vorgewärmt, wodurch eine sehr günstige Ausnutzung des Brennmaterials erzielt wird. Dieses Moment, in Verbindung mit einer vorzüglich gleichmäßigen Wärmeregulierung hat die Generatorgasanlagen vielfach in die Industrie eingeführt, und es ist mir bekannt geworden, daß auch bei den hier in Betracht kommenden Retortenanlagen günstige Resultate damit erzielt worden sind.

Bewegung der stehenden Retorten. Wie schon oben bemerkt, sitzen die Retorten nicht stationär in dem Mauerwerk, sondern müssen behufs Entleerung nach erfolgtem Abtriebe ausgehoben werden, da sich die Entleerung stationärer, stehender Retorten durch eine unten angebrachte Entleerungstür wegen unvermeidlicher Zerkleinerung der Kohlen beim Ausziehen derselben nicht bewährt hat.

Entleerung der stehenden Retorten. Man ist also darauf angewiesen, die abgetriebene Retorte zur Entleerung auszuheben, und geschieht dies mittels eines über der Retortenreihe laufenden, meist elektrisch angetriebenen Kranes. Derselbe erfaßt die Retorte an der für diesen Zweck am oberen Bordrande vorgesehenen Einhängevorrichtung und transportiert dieselbe nach dem Kühlplatz. Während diese Retorte behufs bequemer und sicherer Entleerung der Kohle erkaltet, wird in den freigewordenen Feuerraum eine zweite, vorher mit Holz chargierte Retorte eingesetzt, so daß der Betrieb kaum eine Unterbrechung erleidet.

Während diese Retorte abgetrieben wird, erkaltet die vorher ausgehobene, so daß in aller Ruhe nach erfolgter Abkühlung die nun nicht mehr entzündbare Kohle entleert werden kann. Da diese Operation wegen des Nichtvorhandenseins einer Entzündungsgefahr der Kohle behutsam ausgeführt und die Kohle sorgsam entleert werden kann, so pflegt bei dieser Betriebsweise mit stehenden Retorten eine großstückigere und deshalb höher bewertete Holzkohle zu resultieren. Aber man darf gegenüber diesem Vorteil nicht vergessen, daß es einer doppelt so großen Anzahl von

Retorten bedarf als für die gleiche Produktion in liegenden Retorten. Da nun aber dieser Umstand ein ganz bedeutend größeres Anlagekapital nötig macht und auch einen bedeutenderen Retorten- und Mauerwerksverschleiß eintreten läßt, so ist man dazu übergegangen, die Kohlen sofort nach erfolgtem Abtrieb, also ganz analog wie bei liegenden Retorten, in besondere Abkühlkästen aus schwachem Eisenblech zu entleeren, um die Retorte sofort wieder für eine neue Chargierung frei zu bekommen. Diese Operation wird so ausgeführt, daß die ausgehobene Retorte in eine Entlademaschine mit Hilfe des Kranes eingehängt wird. Dieselbe stellt eine Kippvorrichtung dar, wie solche in ganz ähnlicher Konstruktion allgemein zum Entleeren von Glasballons benutzt wird. Der Apparat bildet einen aus starkem Eisen gefertigten Korb, welcher zwei seitliche, in Lagern ruhende Zapfen trägt, um die derselbe mit Hilfe eines Antriebes drehbar ist und sich außerdem in jeder Stellung selbsttätig sichern kann. Außerdem ist auch noch eine Einrichtung vorhanden, welche ein Herausfallen der Retorte aus dem Tragkorb verhindert. Nach der Einsetzung der Retorte und dem Befestigen derselben in der Kippvorrichtung werden die Verschlußbügel des Deckels gelöst, der Deckel hoch gezogen und nun der Retorteninhalt in die untergefahrenen Kohlenkästen entleert. Man chargiert, indem man die Retorte in horizontaler Lage beläßt, von neuem mit Holz wie bei liegenden Retorten, verschließt sachgemäß und hebt die Retorte zum neuen Abtriebe in den Ofen ein. Alle sonstigen Einrichtungen einer Anlage mit stehenden Retorten, gleichen durchaus den bereits früher kennen gelernten, so daß hierauf nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

Suchen wir uns nun die Vorteile der stehenden Retorte gegenüber der liegenden klar zu machen, so sehen wir, daß ein Vorteil einzig und allein in dem Ausbringen großstückiger Kohle zu liegen scheint, falls die Kohle in der Retorte selbst erkaltet und erst nach dem Erkalten die Entleerung derselben vorgenommen wird. Arbeitet man dagegen mit der obenerwähnten Kippvorrichtung zur Entleerung der Retorte gleich nach dem Abtrieb, so fällt auch dieser Vorteil weg, und wenn man weiter überlegt, welch erheblich größere Kosten eine Anlage mit stehenden Retorten durch die größeren Ofen- und Gebäudedimensionen, durch größeren Retortenverschleiß, Anlage und Betrieb des Kranes beansprucht, und daß bei teuererem Betriebe höchstens dieselbe Leistung und die gleichen Ausbeuten resultieren wie bei der billigeren Anlage mit liegenden Retorten, so geht daraus hervor, daß stehende Retorten dem Fabrikanten Vorteile nicht zu bieten vermögen.

3. Großräumige Retorten.

Außer den beiden vorher behandelten Retortenformen werden hier und da auch bedeutend größere Retorten von 4—10 Rm und mehr Inhalt angewandt, ohne daß aber diese Form in allgemeine Aufnahme gekommen

wäre. Für die Verkohlung von Kienstockholz werden allerdings auch noch heutigen Tages gemauerte Öfen von ca. 30 Rm Fassung verwandt, und stellen diese schließlich auch weiter nichts als große gemauerte Retorten dar.

Meileröfen. Diese vom Altertum noch übernommene Retortenform ist jedoch nur für ganz bestimmte Zwecke in Anwendung, z. B. zur Verkohlung von Kienstockholz, wobei die Erträge an hochbewertetem schwedischen Teer und die Kienölausbeuten auf die Gewinnung von Methylalkohol und essigsaurem Kalk Verzicht zu leisten gestatten. Für Buchenholzverkohlung, welche durchaus nicht ohne hohe Erträge an Holzgeist und essigsaurem Kalk durchzuführen ist, können diese Öfen selbstverständlich nicht benutzt werden. Um nun die durch die Durchlässigkeit des Mauerwerks bedingten Verluste speziell an Holzgeist zu vermeiden, ist man dazu übergegangen, solche Ofenformen in Eisen-Konstruktion auszuführen und auf Grund dieser Bestrebungen sind die sog. Meileröfen entstanden, welche verschiedentlich zur Verkohlung von Holz vorgeschlagen worden sind. Es sind eiserne Behälter, welche von Heizröhren durchzogen sind, um die erforderliche Wärmemenge in das Retorteninnere zu führen, während Feuerzüge die Beheizung von außen besorgen.

Das Holz wird durch Elevatoren auf die Gallerie des Ofens transportiert und von da eingeführt. Besondere Vorrichtungen sollen das Abfüllen der Kohlen sofort nach beendigtem Abtrieb ermöglichen. Wenngleich es verlockend erscheint, mit so großen Chargen zu arbeiten, so sind die Meinungen der Fachleute, die damit gearbeitet haben, doch sehr geteilt, und eine in Rußland nach diesem System ausgeführte Anlage soll über die Versuchsstadien kaum hinaus gekommen sein und negative Resultate ergeben haben.

Der Grund der bisher seltenen Anwendung von großräumigen Retorten, d. h. solchen von 10—15 Rm Inhalt, liegt hauptsächlich in der großen Schwierigkeit, welche sich der schnellen Entleerung großer Mengen glühender Kohlen ohne Beeinflussung der Kohlequalität sofort nach dem Abtrieb entgegenstellt. Während diese Operation bei den zumeist gebräuchlichen Retorten von 3 cbm Inhalt sich binnen wenigen Minuten und durch Handarbeit ausführen läßt, erfordert die Entleerung größerer Retorten ganz erheblich mehr Zeit, und vor allem ist dieses kaum möglich ohne Anwendung mechanischer Hilfsmittel. Die längere Dauer des Kohlenziehens verursacht natürlich, daß ein Teil der Kohlen in Brand gerät, während der andere Teil noch im Ziehen begriffen ist. Durch dieses häufige Anbrennen tritt ein Zerfallen der Kohle ein, so daß dieselbe kleinstückiger wird.

Mit ähnlichen Übelständen hat man auch bei der Befüllung größerer Öfen zu rechnen, wenn diese sofort nach erfolgtem Abtrieb stattfinden soll. Das Einfüllen großer Holzmengen erfordert immerhin eine ganz erhebliche Zeit und während ein Teil des Holzes noch eingeführt wird,

beginnt durch die ausstrahlende Wärme des Ofenmauerwerks ein Teil des bereits eingefüllten Holzes zu schwelen, wodurch die Arbeit des Einfüllens sehr erschwert wird und Verluste unvermeidlich sind. Diesem Übelstande kann man allerdings dadurch begegnen, daß man das Holz vorher in geeignete, leicht transportierbare Behälter abfüllt, und dann diese in den Ofen einführt. Dadurch geht natürlich das Chargieren viel schneller, und ebenso kann mit Hilfe dieser Einsätze die Bergung der Kohlen in einer Weise ausgeführt werden, welche Bedenken nicht aufkommen läßt.

Amerikanische Retorten. Nach mir freundlichst von Herrn Ingenieur Ludwig Meyer in Hannover gemachten Mitteilungen*) hatte derselbe in Amerika vielfach Gelegenheit, Retorten mit einem Fassungsraum von 15 Rm Holz pro Charge in Betrieb zu sehen. Diese Retorten werden in liegender Form angewandt und sind, ganz analog dem bei uns üblichen Einbau, nebeneinander in die Feuerungen, welche mit billigem Naturgas gespeist werden, gelagert. In die Retorten werden 2 bis 3 hintereinanderstehende Wagen eingeschoben, von denen jeder ca. 5 Rm Scheitholz faßt. Die Destillate entweichen aus verschiedenen, an der oberen Seite der Retorte angebrachten Abzugsrohren in den Kondensator. Nach beendigtem Abtrieb, welcher ca. 24 Stunden dauert, werden die mit glühender Kohle gefüllten Wagen mit Hilfe einer Lokomotive aus den Retorten herausgezogen und in eine den Retorten dicht gegenüberliegende Kohlekühlkammer befördert, worin die Abkühlung der Kohle unter Luftabschluß stattfindet.

Auch in Rußland benutzt man häufig Retorten von 5 Rm Inhalt und zwar in Form von viereckigen Kasten, deren Entleerung auf primitivste Weise durch direktes Herausziehen der Kohle geschieht, wobei natürlich ein nicht unerheblicher Prozentsatz durch die relativ lange Ausziehdauer zur Verbrennung gelangt.

B. Nadelholzverkohlung.

Nachdem wir in dem vorhergehenden Kapitel die hauptsächlich gebrauchten Formen der Destillierapparate für Laubholz und die Aufarbeitung des Rohdestillates auf Holzkalk, Holzgeist und Teer kennen gelernt haben, wenden wir uns den Abweichungen zu, welche die Destillation von Nadelholz behufs Gewinnung des wertvollen Kienöles und schwedischen Teeres bedingt.

Rentabilität. Was zunächst die Rentabilität einer Nadelholzverkohlung anbelangt, so kann dieselbe, wie schon früher ausgeführt, nur bei ganz mäßigem Holzpreise vorhanden sein, denn es resultiert aus 1 Rm lufttrockenen Koniferenholzes im allgemeinen nur die Hälfte der Erträgnisse an Holzkalk und Holzgeist, wie solche bei der Buchenholzverkohlung erhalten werden.

*) Inzwischen hatte Verfasser Gelegenheit, diese Retorten mit einem Fassungsraum von 20 Rm, verteilt auf 2 Wagen, gleichfalls persönlich in Michigan (United States) in gut funktionierendem Betrieb zu beobachten.

Nimmt man für Buchen- und Nadelscheitholz den gleichen Einstandspreis von 5 Mark an und rechnet man pro Rm Buchenholz einen Ertrag von

100	kg	Holzkohle	à	5	M. =	M. 5,—
24	„	Holzkalk	à	17	„ =	„ 4,08
4—5	„	Holzgeist	à	80	„ =	„ 4,—
25	„	Teer	à	3	„ =	„ —,75
					in Summa	M. = M. 13,83,

so würden pro Rm 13,83 M. minus M. 5.— = 8,83 M. Gewinn resultieren, von denen die Betriebskosten in Höhe von ca. 6—7 M. pro 1 Rm in Abzug zu bringen sind. Es ergibt sich pro Rm ein Nettogewinn von 2 M. im Mittel. Unterzieht man nun das Nadelholz der gleichen Betrachtung, so resultiert folgendes Bild.

1 Rm lufttrockenes Nadelholz liefert:

ca. 92—95	kg	Holzkohle	à	M. 5,—	= M.	4,60
„ 9	„	Holzkalk	à	„ 17,—	= „	1,53
„ 1,5—2	„	Holzgeist	à	„ 80,—	= „	1,60
„ 8	„	Kienöl	à	„ 35,—	= „	2,80
„ 30	„	Teer	à	„ 10,—	= „	3,—
					in Summa	M. 13,53,

Einnahme pro Rm = M. 13,53, welchen M. 11,— bis M. 12,— Ausgaben für Rohmaterial und Betrieb gegenüberstehen, so daß ebenfalls ca. M. 2,— pro Rm übrig bleiben.

Es geht daraus hervor, daß Nadelholz nur dann rentabel zu verkohlen ist, wenn die geringeren Ausbeuten an Holzkohle, Holzkalk und Holzgeist durch den Erlös an Kienöl und den Mehrerlös an dem höher bewerteten Teer gedeckt wird, und kommt es ganz besonders auf die Qualität des letzteren an.

Kiefernstockholzverkohlung. Ein Nadelholzmaterial in billigerer Preislage, welches eine rentable Verkohlung durchführen läßt, ist in vielen Forsten in Form der Kiefernwurzelstöcke — sog. Stubben — zu haben, und wird dieses Material in Rußland, und auch schon seit langen Zeiten in Ostpreußen, Schlesien, in der Lausitz und in noch anderen nadelholzreichen Gegenden Deutschlands (Harz, Thüringen) vorteilhaft auf Kienöl, Holzkohle und Teer verarbeitet, wobei der vom Kienöl befreite Rohholzessig meistens keine weitere Aufarbeitung findet.

Diese Wurzelstöcke pflegen von den Forstverwaltungen, so wie sie in der Erde sitzen, an die Unternehmer mit 20—40 Pfg. per Rm auf Grund besonderer Kontrakte verkauft zu werden. Meistens besorgen die Unternehmer das Ausziehen, das sog. Roden der Stöcke, wodurch pro Rm ca. M. 1,60 Kosten entstehen. Das Roden geschieht gewöhnlich durch Handarbeit, seltener, aber vorteilhafter durch sog. Rode-

maschinen verschiedener Systeme. Die ausgezogenen Stöcke werden mit Keil und Axt soweit zerlegt, daß sie in Rm gesetzt werden können, und zwar setzt man behufs Erlangung einer besseren Schichtung der unregelmäßigen, knorrigen Stücke in halbe Rm auf, d. h. 1 m lang, 1 m hoch und $^1/_2$ m tief. Mit Hilfe von Lastgeschirr oder auch per Wasser oder Schienenweg gelangen die Stubben auf den Fabrikhof, werden hier nachgespalten und häufig in Kern- und Splintholz getrennt. Der kienhaltige Kern dient dann zum Verkohlen, der wenig Kien enthaltende Splint dagegen als Feuerungsmaterial zum Durchführen des Verkohlungsprozesses.

Die Verkohlung des so behandelten Rohmaterials wurde bisher in gemauerten Retortenöfen, den sog. ostpreußischen Öfen ausgeführt, welche innen die Form eines Bienenkorbes haben und von einem ebenso geformten Außenmantel umgeben sind, wobei der dadurch gebildete Zwischenraum als Feuerkanal dient. Diese Öfen haben einen Fassungsraum von ca. 30 Rm gespaltenen Wurzelholzes, und können mit zwei solcher Öfen in 14 Tagen 2, im Winter höchstens 3 Brände ausgeführt werden. Die Befüllung der Öfen geschieht in der Weise, daß zwei Arbeiter in den abgekühlten Ofen einsteigen und darin das ihnen von außen zugelangte Holz dicht einschlichten, nachdem der Boden mit einer Lage senkrecht stehenden Scheitholzes ausgefüllt ist. Sobald die Holzschicht die Höhe des oben angebrachten Füllloches erreicht hat, wird der noch freigebliebene Ofenraum durch Einwerfen des Holzes ausgefüllt, dann alle vorhandenen Öffnungen vermauert und der Ofen langsam durch Holzfeuer angeheizt, welches von der Ofensohle aus unterhalten wird. Vom tiefsten Punkt der inneren Ofensohle führt ein weites kupfernes Rohr die Destillationsprodukte ab, so daß also eine Schwelung von oben nach unten stattfindet. Dieser Rohrstutzen ist an seinem vorderen Ende durch einen Deckel mit Bügel luftdicht verschlossen und trägt unten ein kurzes Syphonrohr, welches in eine Teergrube mündet und oben ein hoch ausgebogenes weites, kupfernes Übersteigrohr nach dem Kühler. Anfangs tritt aus dem Kühler fast nur Wasser und Kienöl aus, welche durch eine Florentiner Flasche getrennt werden. Im weiteren Verlauf des Schwelprozesses liefert das untere Syphonrohr direkt gebrauchsfähigen schwedischen Teer, welcher heiß ausfließt, während aus dem Kühler ein relativ reiner, hochprozentiger Holzessig neben weniger reinem Kienöl abgeschieden wird; beide werden wiederum durch die Florentiner Flasche getrennt und den entsprechenden Sammelbehältern zugeführt. Obgleich diese Öfen gut arbeiten, so können sie doch nicht als völlig befriedigende Verkohlungsapparate gelten, weil sie infolge der langen Abkühlungszeit, die bis zum Ziehen der Kohlen und Besteigung des Ofens behufs Neufüllung notwendig ist, recht erhebliche Zeitverluste bedingen, so daß diese Öfen trotz der großen Chargen eine geringere Leistungsfähigkeit haben als eine Retorte von ca. 2 Rm Holzfassung.

Da ferner ein Zerspringen des inneren Mauerwerks dieser Öfen nicht zu vermeiden ist, so treten infolge des im Verkohlungsraum herrschenden Druckes die nicht kondensierbaren Holzgase, sowie fast aller Holzgeist und gewisse Partien des Kienöls und der Essigsäure in den Feuerkanal aus und verbrennen hier, wodurch erhebliche Verluste entstehen, welche die Ausbeute aus diesen Öfen weit hinter denen aus Retorten zurücklassen.

Die Öfen liefern, wie schon erwähnt, direkt verkaufsfähigen schwedischen Teer und zwar in zwei Qualitäten, nämlich sich goldgelb streichende erste Qualität und sich etwas dunkler ausstreichende zweite Qualität. Eine Weiterverarbeitung des fast holzgeistfreien, ca. 6 proz. Holzessigs findet gewöhnlich bei diesem Betriebe nicht statt, während dagegen das Rohkienöl in mit direktem Feuer beheizten Blasen mit Wässerdämpfen umdestilliert, und dabei das Kienöl des Handels in zwei Qualitäten erhalten wird. Den Holzessig sucht man, soweit es geht, durch Verkauf zu verwerten.

Wiederholt hat man versucht diese wirtschaftlich wenig rationelle Betriebsart, bei welcher man bewußt erhebliche Mengen wertvoller Produkte in die Luft entweichen läßt, zu vervollkommnen, aber immer scheiterten diese Versuche an zu geringen Qualitäten der Produkte, welche dabei erhalten wurden.

Erst in neuerer Zeit ist man soweit gekommen Nadelholz in modernen Retortenbetrieben zu verarbeiten, und hatte Verfasser Gelegenheit, einen solchen Betrieb kennen zu lernen, welcher gut arbeitete.

Unterschiede des Verkohlungsprozesses in Öfen und Retorten. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Verkohlung von Laubholz und von Nadelholz besteht darin, daß man bei der ersteren Betriebsart dem Teer nur geringe Aufmerksamkeit zu schenken hat, weil derselbe ein wenig bewertetes Nebenprodukt darstellt. Dagegen bildet die Gewinnung von gutem Teer bei der Verkohlung von Nadelholz ein Hauptmoment in der Rentabilitätsberechnung, weil der Erfolg einer solchen Anlage zum größten Teil von dem Ausbringen an hellem Teer in genügender Menge abhängig ist. Wir haben gesehen, daß das Nadelholz und vor allen Dingen das Wurzelholz von Kiefern in besonderen Öfen verschwelt wird, welche aber niemals so dicht sind, daß den erzeugten Gasen der Durchgang durch das Mauerwerk versperrt bliebe. Infolgedessen können die Gase entweichen, während die Hauptmenge der dampfförmigen Anteile, den Ofen von oben nach unten durchstreichend, am tiefsten Punkte austreten und auf diesem Wege fast sämtliche Gase, welche einen aufsteigenden Weg einnehmen, abgeben. Durch den entgegengesetzten Weg von Flüssigkeitsdämpfen und Gasen treten bei Ofenanlagen ganz andere Erscheinungen auf wie bei Retortenanlagen, bei denen Dampf und Gase gemeinschaftlich nach einer Richtung entweichen. Sobald beim Ofenbetriebe der Teer austritt, wird derselbe abgekühlt und scheidet sich fast quantitativ aus

dem Gemenge von Wasser-, Essig- und Kienöldampf aus, so daß in dem eigentlichen Kühler nur Holzessig und Kienöl gelangen, und hier kondensiert werden. Die Produkte eines solchen Ofens bestehen demnach aus wasserfreiem Teer und einem wässerigen, aus Holzessig bestehenden Destillate, auf welchem ein ziemlich rein riechendes Kienöl schwimmt. Erst am Ende der Operation, wenn also die Hitzegrade ihren höchsten Punkt im Ofen erreicht haben, gelangen geringe Teerreste in das Destillat. Wird nun diese Operation unter den gleichen Bedingungen in Gefäßen ausgeführt, deren Wandungen undurchlässig sind, wie Retorten, so tritt eine Scheidung von dampf- und gasförmigen Anteilen innerhalb des Ofens nicht mehr ein. Beide Gruppen entströmen in gleicher Richtung der einzigen Abzugsöffnung und gelangen von hier aus in den Kühler.

Infolge des Gasstromes, welcher die Dämpfe beständig begleitet, gelingt es nicht den Teer durch fraktionierte Kühlung in gleicher Weise zur Abscheidung zu bringen, wie dies bei dem Ofenbetriebe möglich ist. Die verflüchtigende Wirkung der überhitzten, strömenden Gasmassen läßt den Teer nur partiell zur Abscheidung kommen, und so wird das bei dem Ofenbetriebe nur aus Holzessig und Kienöl bestehende Destillat durch ein drittes Produkt, nämlich der Hauptmenge des gebildeten Holzteers, vermehrt. Es bleibt natürlich nicht aus, daß durch dieses Zusammengehen der Destillate die Qualität des Kienöls leidet, und ebenso bleiben die in den Kühlrohren des Kühlers über die Teermengen hinstreichenden Gase nicht ohne Einfluß auf die Qualität der Produkte. Die bei Retortenbetrieben stets eintretenden Verkokungen und deren sekundäre Folgen, treten beim Ofenbetriebe überhaupt nicht in Erscheinung, und gerade dieser Umstand ist es gewesen, der bisher die aus Retorten erhaltene Kiefernteerqualität hinter der aus den Öfen erhaltenen zurückstehen ließ.

Die teilweise Bildung von Teerkoks innerhalb der Kühlrohre verunreinigt die im weiteren Verlaufe des Betriebes darüber hinfließenden Teermengen, welche dadurch eine dunkle Färbung erhalten, die das Produkt geringwertiger macht. Durch besondere Einrichtungen kann man dieses Hindernis beseitigen, so daß der Verkohlung von Nadelholz in Retorten nichts mehr im Wege steht. Da sich außerdem herausgestellt hat, daß die in Retorten erzielten Ausbeuten die aus gleichem Holz im Ofenbetriebe erhaltenen bei weitem übersteigen und die Retortendestillate nach entsprechender Aufarbeitung in Bezug auf Qualität kaum hinter den Ofendestillaten zurückstehen, so kann gesagt werden, daß die Frage der rentablen Nadelholzdestillation mittels Retorten gelöst ist.

Behandlung des Stockholzes. Ein anderer Unterschied zwischen einer Laubholz- und Nadelholzdestillation besteht in der Vorbehandlung des Holzes, falls man vom Stockholz ausgeht und nicht Nadelscheitholz verwendet, welches seines hohen Preises wegen wohl in den meisten Fällen ausgeschlossen ist. Die ausgegrabenen oder mittels Maschine gerodeten Stöcke

werden an Ort und Stelle zunächst äußerlich von kleinen Ästen etc. gesäubert und dann durch Spaltung soweit zerkleinert, daß ein Aufschichten in Rm gut durchführbar ist. Diese Arbeiten pflegt man gewöhnlich in Akkord zu vergeben und zahlt je nach den üblichen Lohnsätzen 1,— bis 1,50 Mk. pro gerodetem Rm. Das aufgesetzte Holz wird einer Kontrolle in Bezug auf sachgemäßes Setzen unterzogen und dann der Forstverwaltung vorgeführt, welche behufs Abrechnung mit dem Verkohler die Holzmenge aufnimmt. Nach dieser forstamtlichen Prüfung wird das Holz zum Fabrikhof abgefahren, hier aufgestapelt und zum Trocknen gelagert. Die Zerkleinerung, wie sie im Walde vorgenommen wird, genügt zu einer rationellen Ausnutzung der Apparaträume und zu einer rationellen Verkohlung nicht, so daß auf der Fabrik selbst ein gründliches Nachspalten stattfinden muß. Da die Forstverwaltungen ein Zerkleinern der Holzklötze mit Pulver, wegen der Gefahr der Wildverscheuchung nur in äußerst seltenen Fällen gestatten, so wird diese Operation mittels Kreissägen ausgeführt. Vom Holzstapelplatz aus gelangen die Holzklötze auf Wagen in die Sägerei und werden hier mittels Kreissägen soweit vorgeschnitten, daß ein leichtes Spalten mittels Axt und Keil stattfinden kann. Die Chargierung der Retorten geschieht dann ganz analog, wie dies bei der Laubholzverkohlung beschrieben ist.

Ausführung der Nadelholzdestillation. Die aus den Retorten entweichenden Dämpfe passieren zunächst Vorkehrungen, welche eine Verkokung des Teers auf dem Wege von der Retorte zum Kühler verhindern. Diese Apparate sind so eingerichtet, daß sie einen Teil der aus den Retorten entweichenden Teerdämpfe bereits als fertigen Teer kondensieren, welcher in seiner Qualität dem schwedischen Teer wenig nachsteht. Von diesem Zwischenapparat aus treten die Dämpfe in den eigentlichen Retortenkühler, welcher ganz analog beschaffen ist, wie dies für die Laubholzkühler beschrieben wurde.

Das anfangs ausfließende Destillat besteht fast nur aus Wasser, auf welchem Kienöl schwimmt. Mit zunehmender Betriebsdauer erscheint das Wasser dunkler und enthält schon etwas Essigsäure. In dieser Periode zeigt auch das auf dem Essig schwimmende Kienöl bereits durch seine dunkle Farbe Teergehalt an. Infolge der Gegenwart von Kienöl scheidet sich der Teer nicht unter- sondern oberhalb des Holzessigs ab, weil das Kienöl die Hauptmenge des Teeres in Lösung hält und das spezifische Gewicht dieses Kienölteergemenges niedriger ist als das des Holzessigs. Dieses Verhalten ändert sich jedoch schon bei geringer Abkühlung, indem alsdann ein Teil des Teeres ebenfalls nach unten tritt, so daß man bei kühlerer Temperatur drei Schichten im Destillate hat. Bei dieser dreifachen Schichtung trennen sich die Produkte äußerst schwierig, und werden deshalb zur Erhaltung einer entsprechenden Temperatur (ca. 15 bis 20°) besondere Vorkehrungen getroffen.

Holzverkohlungsanlage für Verarbeitung von Nadelholz.

Ausgeführt von der Firma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz.

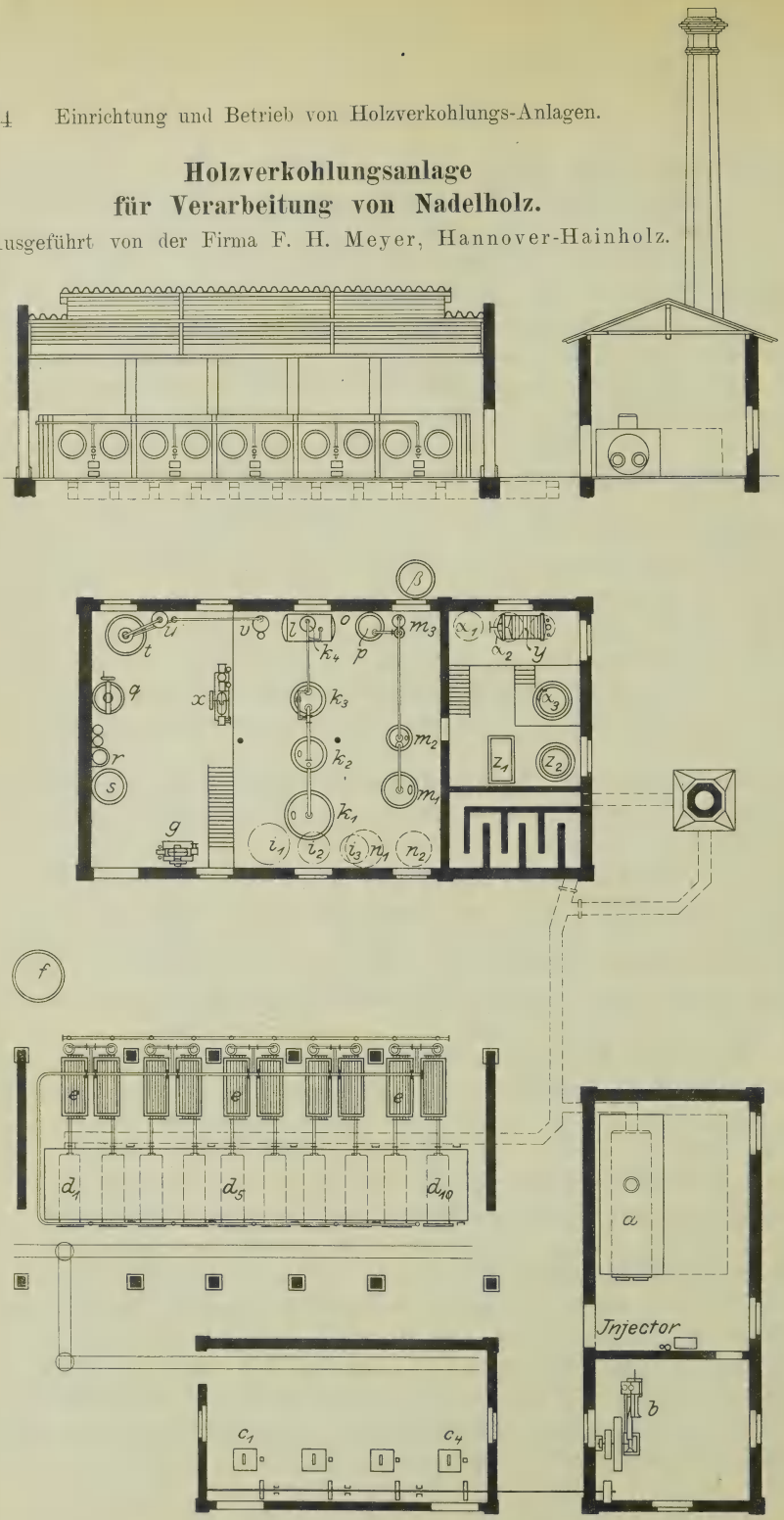


Fig. 10.

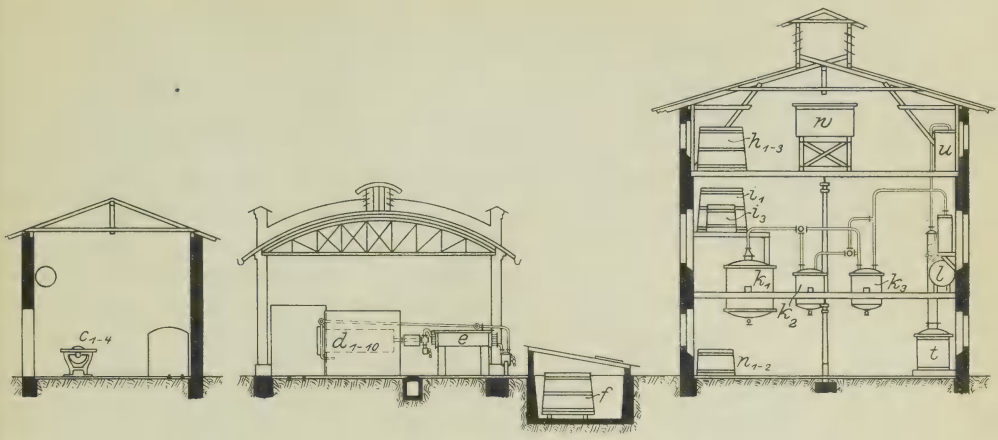


Fig. 10.

a Dampfkessel, *b* Dampfmaschine, *c* 4 Kreissägen, *d* Retorten, *e* Kühler dazu, *f* Essigbottich, *g* Essigpumpe *h* 1—3 Absetzbottiche, *i* 1—3 Essigbottiche, *k* 1—3 Destillierapparat, *k* 4 Kühler dazu, *l* Rohholzgeistreservoir, *m* 1—2 Destillierapparat für Kienöl, *m* 3 Kühler dazu, n 1—2 Teerbottiche, *o* Flügelpumpe, *p* Holzbottich, *q* Waschapparat, *r* Kühler dazu, *s* Holzbottich, *t* Rektifizierapparat für Holzgeist, *u* Kühler dazu, *v* Kondensator, *w* Wasserreservoir, *x* Wasserpumpe, *y* Filterpresse, *z* 1—2 Eindampfpfannen, *α* Absetzbottiche, *β* Kalkmilchbottich.

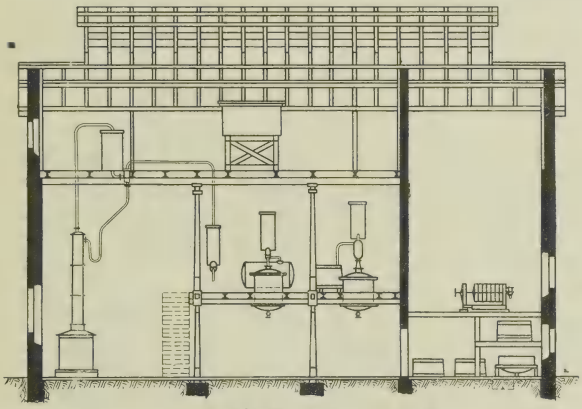


Fig. 10.

Aufarbeitung des Nadelholzessigs. Von den Kühlerausflüssen gelangt das Destillat in einen Sammelbottich, welcher oben gut abgeschlossen ist. Das Destillat trennt sich in diesem Bottich in zwei Schichten, von denen die untere aus Holzessig besteht, die obere aus dem oben gekennzeichneten Kienölteergemisch. Durch das fortwährende Nachlaufen von neuem Destillat ist eine präzise Scheidung nicht zu erzielen, und operiert man entgegen der Laubholzdestillation in der Weise mit dem Rohdestillat, daß man dasselbe in Bottiche pumpt, von denen jeder die Tagescharge aufzunehmen imstande ist. Gewöhnlich genügen drei Bottiche, in welche die jeweiligen Tageschargen eingepumpt werden, so daß dieselben bei drei Bottichen auch dreimal 24 Stunden Klärzeit haben. In dieser Zeit sind die beiden Flüssigkeiten getrennt, und man zieht nun

den unten schwimmenden Essig in einen Vorratsbottich ab, ebenso die nicht völlig geklärte Mittelzone und ein dritter Bottich nimmt die Kienteerlösung auf. Der abgetrennte Nadelholzessig wird genau so verarbeitet, wie dieses beim Buchenholzessig der Fall ist. Der Holzessig gelangt also über den Weg des Zwischenbottichs in die Blase des Dreiblasensystems und wird in bekannter Weise in Holzkalklauge und Rohholzgeist zerlegt; die erstere eingedampft und der Rohholzgeist durch Rektifikation auf 80 % konzentriert. Es ist zu bemerken, daß es nur unter ganz bestimmten Kautelen möglich ist, den aus Nadelholz gewonnenen essigsauren Kalk auf eine Konzentration von 80 bis 82 % zu bringen. Auch macht der Abtrieb des stark teerölhaltigen Holzessigs unter Umständen Schwierigkeiten, welche dadurch entstehen, das der Teer des Essigs in der Blase zur Ausscheidung gelangt und die Heizschlange bedeckt, so daß die Verdampfung lahm gelegt wird. Oftmals haftet der Teer nicht fest auf der Schlange, sondern bedeckt dieselbe nur zeitweilig, und durch plötzliches Abspringen des Teeres kann ebenfalls leicht ein Übersteigen des Holzessigs nach der Kalkblase eintreten.

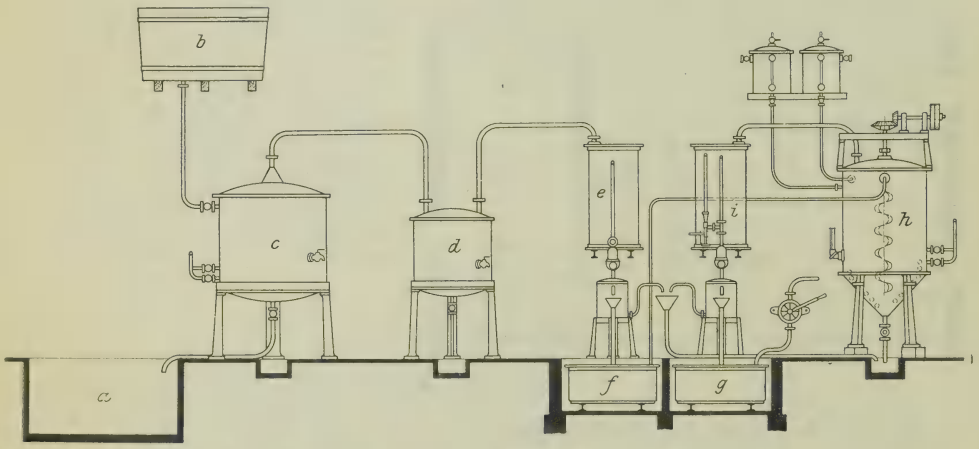


Fig. 11.

Anlage zur Aufarbeitung von Nadelholz-Rohteer auf Kienteer und helles Kienöl.

a Teergrube, *b* Rohteer-Reservoir, *c*, *d*, *e* Zerlegungssystem für Rohteer, *f* Rohkienöl-Reservoir, *g* Reinkienöl-Reservoir, *h* Waschapparat, *i* Kühler.

Isolierung von Kienteer und Rohkienöl. Es bliebe nun noch von den bei der Nadelholzverkohlung gewonnenen Produkten die Aufarbeitung des ebenfalls in einem besonderen Bottich abgezogenen Kienölteergemisches übrig. Dieselbe geschieht in der Weise, daß man das Produkt in die Blase eines Zweiblasensystems (Fig. 11) einfüllt und nun mit indirektem Dampf anheizt. Sobald der Blaseninhalt

auf ca. 100° gekommen ist, bläst man direkten Dampf ein und treibt das im Gemisch enthaltene Kienöl über. Die Zufuhr des direkten und indirekten Dampfes wird so geregelt, daß der zurückbleibende Teer kein Wasser kondensiert, also nach Beendigung der Operation vollständig wasserfrei abgelassen werden kann. Die Kienöl- und Wasserdämpfe gelangen in eine zweite Blase, durchstreichen hier vorgelegte Kalkmilch, wodurch dem Kienöl flüchtige Säuren entzogen werden und auch bereits eine Vorreinigung eintritt.

Reinigung des Rohkienöls. Das vom Kühler niedergeschlagene Rohkienöl wird durch eine am Kühlerausfluß angebrachte Florentiner Flasche in Rohkienöl und Wasser zerlegt, welch letzteres noch Holzgeist enthält, und deshalb gemeinschaftlich mit dem Rohholzgeistwasser zur Aufarbeitung gelangt. Man muß dabei die Einrichtung treffen, diesen Abfluß beobachten zu können, um sicher zu sein, daß mit dem Wasser kein Kienöl abgeführt wird. Das so erhaltene Kienöl stellt ein weingelbes bis citronengelbes Produkt dar von ziemlich penetrantem Geruch, welches die Augen durch seinen Allylgehalt reizt. Dasselbe wird in einem eisernen Reservoir gesammelt, um dann einer weiteren Reinigung unterworfen zu werden, da es in dem vorliegenden Zustande wenig verkäuflich ist. Eine zweite mehrfach wiederholte Destillation bezw. auch Rektifikation vermag den Geruch des Produktes nur wenig zu bessern und kann dies nur durch eine Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure erreicht werden. Diese Reinigungsoperation wird in Agitatoren vorgenommen, wie wir solche bereits bei der Aufarbeitung des Buchenteers kennen gelernt haben. Diese Apparate haben die Aufgabe, zwei sich nicht mischende Flüssigkeiten in intensive Berührung zu bringen. Man wendet zum Durchmischen entweder mechanische Rührwerke oder komprimierte Luft an, welche aber nur dann angängig ist, wenn die durchgeblasene Luft das erwärmte Produkt gar nicht oder nur in verschwindender Menge verflüchtigt. Bei Kienöl ist die Anwendung komprimierter Luft als Rührmittel gänzlich ausgeschlossen und müssen Agitatoren mit mechanischem Rührwerk zur Anwendung kommen, da bei Luftrührapparaten erhebliche Verluste entstehen. Diese mechanischen Rührwerke baut man entweder in liegender Form (Fig. 12) oder stehend (Fig. 13) und wendet im ersteren Falle Rührwerke mit horizontalen Achsen an, deren Rührflügel die beiden Flüssigkeiten senkrecht durchschneiden. Die stehenden Agitatoren erhalten senkrechte Wellen mit Rührflügeln und unten eine archimedische Schnecke nebst Schiffsschraube; letztere hat die Aufgabe, die in der unteren Spitze des stehenden Agitators befindlichen Flüssigkeiten der Schnecke zuzuführen. Beide Formen, durch Fig. 12 und 13 wiedergegeben, besorgen das Mischen gleich gut, nur bieten die stehenden Agitatoren bei Flüssigkeiten, welche sich schwer trennen, insofern Vorteile,

als die spitze Form des stehenden Agitators eine leichtere Trennung der Flüssigkeiten zuläßt. Diese Art der Rührwerke hat sich bei der Reinigung des Kienöls am besten bewährt. Außerdem erhält der Agitator Vorrichtungen zum Beheizen mit direktem und indirektem Dampf, und außerdem steht derselbe mit einem kupfernen Schlangenkühler in Verbindung. Über dem Apparat befinden sich Behälter für Natronlauge und Schwefelsäure, welche durch besondere Leitungen mit ihm in Verbindung stehen. Zur Reinigung des Kienöls wird dasselbe in diese Agitatoren eingefüllt, erwärmt, Natronlauge aus dem Meßgefäße zugelassen und nun unter völligem Abschluß des Apparates kräftig durchmischt. Die Natronlauge färbt sich bei dieser Operation intensiv dunkelbraun und nimmt das äußere Ansehen von flüssigem Teer an. Es erstreckt sich zunächst die Wirkung der Natronlauge auf die im Rohkienöl enthaltenen Phenole,

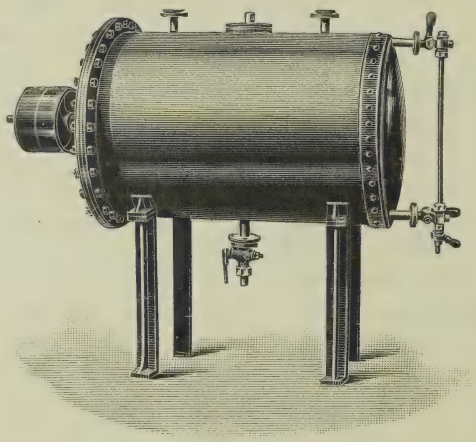


Fig. 12.
Liegender Waschapparat mit horizontaler Welle.

welche in Form von Phenolnatrium in Lösung gehen. Außerdem verharzt die Lauge die im Rohkienöl enthaltenen Aldehydverbindungen und wirkt verseifend auf eventuell vorhandene Ester. Von großem Einfluß auf die richtige Durchführung dieser Operation ist die Konzentration der Natronlauge, welche nicht zu hoch sein darf, weil sonst die Schichtung komplizierter wird, und alsdann die scharfe Abtrennung der mit den Verunreinigungen beladenen Lauge Schwierigkeiten macht. — Die alkalische Behandlung ist in einigen Stunden beendet, und darauf muß das Öl einigemale mit Wasser nachgewaschen werden. Dem Waschen mit Wasser folgt nun die Behandlung mit Schwefelsäure, welche die Aufgabe hat, aromatische Kohlenwasserstoffe, Allylalkohol etc. zu entfernen. Der Prozentsatz der anzuwendenden Schwefelsäure, sowie die Behandlungsdauer und Temperatur richtet sich ganz nach der Qualität des vorliegenden Rohkienöls und

müssen diese Zahlen für das jeweilig vorliegende Kienöl durch Versuche im kleinen festgestellt werden. Keinesfalls darf man die Behandlung so

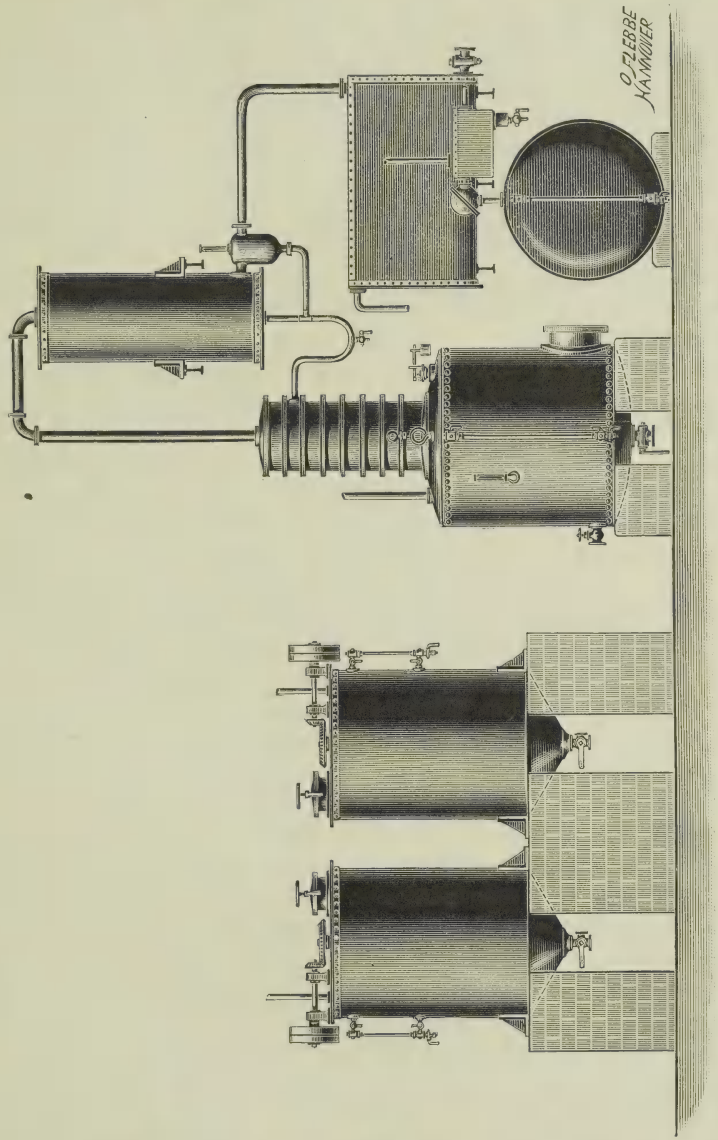


Fig. 13.
Stehende Waschapparate mit vertikaler Welle und Rektifizierapparat für Kienöl unter Vakuum.

weit führen, daß sich Entwickelung von schwefliger Säure zu erkennen gibt, denn ein bis zur Entwickelung von SO_2 mit Schwefelsäure behandeltes Kienöl gibt bei der darauf folgenden Waschung mit Wasser meistens

Emulsionen, welche eine Trennung fast unmöglich machen. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird in der Weise ausgeführt, daß man zuerst nur einen kleinen Teil der Schwefelsäure zugibt, wodurch die noch rückständigen Wasserreste zur Abscheidung gebracht werden. Erst nachdem dies geschehen, gibt man den Rest der Säure zu und rührt nun unter Einhaltung einer schwachen Erwärmung einige Stunden kräftig durch. Nach Abstellung des Rührwerkes tritt eine Scheidung ein, indem sich das flüssige Säureharz unten abscheidet und abgelassen werden kann. Man läßt soviel Harz ab, bis ein völlig blankes Öl erscheint und trennt das abgelassene Säureharz und die von demselben mitgeführten Kienölmengen in einem kleinen Gefäße nach. Es folgt nun ein ein- oder zweimaliges Waschen mit Wasser und darauf ein Nachwaschen mit wenig Natronlauge. Unterläßt man dieses, so bekommt man bei der darauffolgenden Rektifikation stets noch schweflige Säure in das Destillat, welche die Eigenschaft hat, das Kienöl gelb zu färben. Diese Färbung scheint jedoch dadurch zustande zu kommen, daß Kupfer in Lösung geht, so daß ein durch schweflige Säure gelb gefärbtes Kienöl durch Schütteln mit Natronlauge ohne weiteres wieder hell zu bekommen ist. Das im Agitator nach dieser Operation verbliebene Kienöl wird nun unter Zuhilfenahme von direktem Dampf aus dem Apparat abdestilliert und dabei ein wasserhelles Produkt von gutem Geruch erhalten, welches dem sogenannten polnischen Kienöl in Bezug auf Farbe und Geruch nicht nachsteht. Die allerersten, sowie die letzten Teile gehen bei der Fraktionierung etwas gefärbt über, und werden diese Partien in den Betrieb zurückgeführt, d. h. der nächsten Rektifikation zugemischt. Die vor dem Kühlerauslauf befindliche Florentiner Flasche trennt die Destillate und befördert das Kienöl in das Reservoir für Handelsprodukt. In demselben klärt es nach, und befördert man diese Operation durch Zusatz von Kochsalz, wodurch leichtere Ausscheidung des noch vorhandenen Wassers und schnellere Klärung des Öles herbeigeführt wird.

Es bleibt nun noch übrig, den beim Abtrieb des Rohkienöls in der Blase des Zweiblasensystems zurückgebliebenen Teer abzulassen. Dieses Produkt resultiert in wasserfreier Form, enthält aber noch allerhand Schmutzteile, von denen es durch Abklären möglichst befreit wird. Die Klärung geschieht in der einfachsten Weise dadurch, daß man den Teer in Gruben bez. in Bottiche leitet, welche mittels Heizschlangen warm gehalten werden. Man stellt mehrere Bottiche auf, damit der Inhalt des einen, während der andere befüllt wird, Zeit zur Abklärung findet. Der so erhaltene, abgeklärte Teer steht dem aus den Retorten direkt erhaltenen Produkt wenig nach. Derselbe kann entweder mit diesem vereint oder für sich als zweite Teerqualität in den Handel gebracht werden.

Obgleich die Aufarbeitung der Nadelholzdestillate sehr einfach erscheint, so erfordert dieselbe doch eine Summe von praktischen Erfahrungen, um die Endprodukte den Handelsansprüchen entsprechend und rationell herzustellen.

C. Verkohlung von Sägemehl und ähnlichen Holzabfällen.

Unter dem Namen Abfallholz sollen alle die Abfälle verstanden werden, welche in kleinstückiger, d. h. körniger oder pulvriger Form verarbeitet werden. Alle größer geformten Holzabfälle lassen sich ganz analog dem Scheitholz in gewöhnlichen Retorten verkohlen, und fällt diese Aufarbeitung in die früheren Kapitel.

Wir kommen also zur dritten Gruppe des zur Verkohlung dienenden Rohmateriales, nämlich den in Sägemühlen, Farbholzextraktfabriken, Gerbstofffabriken etc. abfallenden, kleinstückigen Hölzern. Diese pulverförmigen, körnigen oder geraspelten Abfallhölzer haben bis jetzt kaum eine andere Verwendung gefunden, als daß sie die erzeugenden Fabriken direkt wieder als Feuerungsmaterial, gewöhnlich als Zusatz zur Kohle, benutzten. Allerdings findet das Sägemehl auch noch anderweitige industrielle Verwendung, von denen in erster Linie die Verarbeitung auf Oxalsäure genannt werden muß.

Des weiteren findet Sägemehl in großen Mengen Verwendung als Verpackungsmaterial, zur Herstellung von Desinfektionspulvern, Füllung von Puppen- und Tierbälgen, zum Räuchern von Fleischwaren, als Streu etc. Immerhin ist der dadurch bedingte Konsum an Sägemehl ein geringer im Verhältnis zur Produktion und fast immer durch lokale Verhältnisse bedingt, weil das Produkt Frachten nicht verträgt. Aus diesem Mißverhältnis von Konsum und Produktion ergibt sich, daß derartiges Abfallholz nur gering bewertet sein kann. Man ist daher schon lange bemüht gewesen, diese billigen Abfälle zur Verkohlung bezw. Erzeugung der handelsüblichen Holzdestillate heranzuziehen. Und gerade in neuerer Zeit haben sich diese Bestrebungen in besonders regem Maße geltend gemacht, denn die ständig sich vermehrende Nachfrage nach Holzkalk, Holzgeist, Aceton, Essigsäure und Formaldehyd ließen eine Verwendung dieses billigen Rohmaterials als sehr lukrativ erscheinen. Wie verlockend diese Aussichten sein mußten, beweist am besten das bekannte Riesenunternehmen, welches sich anfangs der 90 er Jahre in Cassel bildete und deren Leiter glaubten, durch Erwerbung und Ausnutzung der in den Tageszeitungen genügend besprochenen Bergmannschen Patente das Rätsel der Holzabfallverkohlung endlich und in glücklichster Weise gelöst zu haben.

Verkohlungsapparate für Sägemehl. Die Verkohlung von Sägemehl und ähnlichen Holzabfällen macht dadurch Schwierigkeiten, daß nach dem Einfüllen dieser meist recht nassen Späne in die Retorten in den nach außen gelegenen und daher der Hitze am schärfsten ausgesetzten Teilen eine Art isolierender Kohlecylinder entsteht, welcher das weitere Eindringen der Wärme in das Innere der Füllung äußerst erschwert. Außerdem verhindern die dicht gelagerten Holzteilchen ein gleichmäßiges, leichtes Abziehen der Gase, indem sie miteinander durch Teerbildung verkleben, so daß weitere

Destillationsprodukte kaum aus dem Inneren austreten können. Es war nicht möglich, die Sägespäne in den gewöhnlichen Retortenformen rationell zu verkohlen, und man sah sich gezwungen mechanische Hilfsmittel anzuwenden, um ein Durchmischen der Einlage zu erzielen, wodurch man die eben genannten Übelstände zu beseitigen hoffte. Als erster beschritt Holiday diesen Weg, indem er die Sägespäne kontinuierlich in gußeiserne Cylinder einführte, in welchen eine Schnecke den weiteren Transport übernahm. Der gußeiserne Cylinder wurde nach Art der liegenden Retorten befeuert und die Transportgeschwindigkeit der Schnecke so eingerichtet, daß das Holz eine bestimmte Zeit im Cylinder verblieb. Es ist nun von dem Sägemehl bekannt, daß dasselbe ziemlich viel Wasser enthält, welches nicht nur die Verkohlungsdauer unnötig verlängert, sondern auch einen ganz erheblichen Aufwand an Brennmaterial bedingt und außerdem den gewonnenen Holzessig stark verdünnt, so daß durch diese Verdünnung des Holzessigs erhebliche Verdampfungskosten entstehen. Zur Vermeidung dieser Übelstände wurde der Holidaysche Apparat dann in der Weise verbessert, daß mehrere Cylinder gemeinsam arbeiteten, und zwar lagen dieselben übereinander, wobei der unterste Cylinder die Haupthitze bekam, während der obere nur mit den Abgasen der Feuerung beheizt wurde. Die Sägespäne gelangten kontinuierlich in den obersten Cylinder, wurden hier hauptsächlich vom Wasser befreit, welches gesondert abgeführt wurde, und gelangten alsdann genügend vorgetrocknet, einen zickzackförmigen Weg beschreibend, von Cylinder zu Cylinder nach unten, dabei den Schwelprozeß kontinuierlich durchmachend, und vom unteren Cylinder endlich wurde die Kohle kontinuierlich entnommen, so daß sich der Prozeß scheinbar zu einem ganz idealen gestaltete. Ob sich nun diese Arbeitsweise technisch rationell durchführen ließ, ist eine unentschiedene Frage geblieben. Jedenfalls spielte die Verkohlung von Sägespänen bisher eine sehr untergeordnete Rolle, und es ist wohl nicht anzunehmen, daß hierfür allein die technische Unausführbarkeit verantwortlich gemacht werden konnte, denn auch andere Methoden, von denen eine große Anzahl vorhanden sind, vermochten es nicht, der Sägespäneverkohlung den Platz anzuweisen, der ihr aus nationalökonomischen Gründen eigentlich gebührt. Von den vielen vorgeschlagenen Ausführungsformen mögen nur die patentierten Verfahren von Bergmann (D. R. P. 65447, 80624, 88014), von Heimsot (D. R. P. 74511), von Lührich (D. R. P. 56339), von Schmidt (D. R. P. 89110), von Hermann Fischer (D. R. P. 99603), von Schneider (D. R. P. 107224), von Sulmann (D. R. P. 112178, 112398), von Larsen (D. R. P. 111288 und 113024), von Henri Spurier (D. R. P. 116468) und von Wenghöffer (D. R. P. 122853) erwähnt sein. Dieselben wenden ebenfalls teils Rührwerke an, wie z. B. Hermann Fischer (D. R. P. 99603), welcher an Stelle der liegenden Cylinder des Holidayschen Apparates Kessel verwendet, welche

ganz analog den bei der Acetondarstellung gebrauchten konstruiert sind. Zwei solcher Kessel sind übereinandergebaut, und funktioniert der obere Kessel, welcher mit den Abgasen des unteren geheizt wird, als Vortrockner. Die Kessel sind durch entsprechende Verbindungsrohre, welche mit Schiebern ausgestattet sind, verbunden, und wird also in dem unteren Kessel die eigentliche Destillation durchgeführt. Larsen und ebenso Schneider wenden rotierende Retorten an, also gleichfalls eine Verkohlung unter Bewegung der zu verkohlenden Massen.

Diese mit beweglichen Apparatteilen arbeitenden Verfahren verteuern natürlich den Prozeß, welcher, wie wir sehen werden, nur die geringsten Betriebskosten verträgt. Mechanische Rührwerke sind auch nicht erforderlich, sobald man das Produkt in dünnen Schichten verkohlt. Auf diese Weise arbeitet unter Vortrocknung mittels der Abgase das System für Abfallholzverkohlung von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. Dasselbe besteht aus zwei gemeinschaftlich arbeitenden, liegenden Retorten, in welche ein oder mehrere Wagen eingeschoben werden, die mit einer Anzahl Platten versehen sind, auf denen das Material in schwacher Schicht ausgebreitet ist. Während die eine Retorte den eigentlichen Verkohlungsprozeß durchführt, zirkulieren die Abgase um die andere Retorte, deren Inhalt dabei vollständig trocknend. Es wird auf diese Weise eine kostenlose Vortrocknung und eine Verkohlung ohne jedes mechanische, verteuernde Hilfsmittel durchgeführt, und infolge der schwachen Schichtung ein sehr schneller Abtrieb bei wenig Aufwand von Feuerungsmaterial erreicht, wodurch die Apparate, deren Chargierung durch das Einschieben von vorher befüllten Wagen in wenigen Minuten durchgeführt wird, bei geringen Anschaffungskosten, und infolge Wegfalls von Rührwerken etc. auch geringen Reparatur- und Unterhaltungskosten, durch das fast kontinuierliche Arbeiten sehr respektable Leistungen aufweisen.

Von anderen Verfahren sind ganz besonders diejenigen von Heidenstam (D. R. P. No. 100414, 103922 und 114551) und die von Bergmann in den Vordergrund öffentlicher Besprechung getreten. Während die Publikationen über das Verfahren Heidenstam sich lediglich auf technische Details beschränkten, sind die viel besprochenen Bergmannschen Patente die Basis eines industriellen Trauerspiels gewesen, welches mit dem Zusammenbruch der Casseler Trebertrocknungsgesellschaft endigte, und es dürfte zur näheren Illustration des Wesens der Abfallholzverkohlung nicht nutzlos sein, weiter unten einen kurzen Rückblick auf die Geschichte der Bergmannschen Patente zu werfen.

Rentabilitätsberechnung einer Abfallholzverkohlung. Wie schon oben ausgeführt wurde, besteht seit langer Zeit das Streben, die billigen Holzabfälle, wie solche aus Sägereien, Farbholz- und Gerbstoff-Extrakt-Fabriken stammen, für die trockene Destillation des Holzes nutzbar

zu machen. Bis zum Auftauchen der Casseler Gesellschaft war es noch nicht durchgeführt worden oder konnte vielmehr rationell noch nicht durchgeführt werden, Sägespäne in einem wirklich umfangreichen Fabrikbetrieb zu verkohlen. Dieses hatte seinen Grund nicht etwa in der technischen Undurchführbarkeit, sondern die Rentabilitätsfrage war es, die solche Unternehmungen nicht aufkommen ließ.

Es steht fest, daß eine Holzverkohlung nur dann rentieren kann, wenn der Ertrag an Holzkohle die Kosten des Holzes ungefähr deckt. Übertragen wir nun diesen Grundsatz auf die Verkohlung von Sägespänen, so erscheint es allerdings auf den ersten Blick, als ob diesem Fundamentalgrundsatz bei der Sägemehlverkohlung Genüge geleistet würde, denn während Sägemehl per 100 kg höchstens 0,50 — 0,75 Mk. kostet, repräsentiert Holzkohlepulver doch zum mindesten einen Wert von 2 Mk. und da ferner aus 100 kg Sägemehl im Durchschnitt 30 kg Holzkohle entstehen, so würde damit bewiesen sein, daß bei einem mittleren Preis von Sägemehl im Prinzip eine Sägemehlverkohlung lohnend sein müßte. Und doch gestaltet sich diese Frage in Wirklichkeit ganz anders. Unter Sägemehl versteht man im allgemeinen das gesamte Mischprodukt, wie dieses von Holzbearbeitungsfabriken etc. stammt, und es ist sicher, daß der Hauptprozentsatz desselben von Nadelhölzern und nur ein kleinerer Teil von Harthölzern abstammt. Wir haben weiter gesehen, daß bei der Destillation von Nadelholz nur ungefähr die Hälfte der Ausbeute an holzessigsaurem Kalk und Holzgeist erzielt wird, als bei der Verkohlung von Laubhölzern, und daß eine Verkohlung von Nadelholz nur dann lohnend erscheint, wenn der Ausfall der Ausbeuten an Holzkohle, Holzkalk und Holzgeist durch die Mehrerlöse des hoch bewerteten Nadelholzteeres und des wertvollen Kienöls gedeckt wird. Übertragen wir nun diese Verhältnisse auf die Sägemehlverkohlung, und nehmen wir der Wirklichkeit entsprechend an, daß der größte Teil des Handelssägemehls vom Nadelholz stammt, so ergibt sich, daß die Rentabilität einer Sägemehlverkohlung nicht nur davon abhängig ist, daß die Holzkohle den eingesetzten Holzpreis deckt, sondern der Holzkohle-Erlös allein muß auch noch die Beträge ausgleichen, welche durch die Minderausbeuten an Holzkohle, essigsaurem Kalk und Holzgeist bei der Verarbeitung von handelsüblichen Sägemehl entstehen. Diese Differenz wird aber bei einem Holzkohlenpreise von 2 Mk. — mehr wird für diese Sorte nirgends angelegt — auf keinen Fall gedeckt, denn während — wie oben ausgeführt — bei Nadelstamm- oder Nadelwurzelholzverkohlung diese Beträge durch den hochbewerteten Teer und den Erlös an Kienöl gedeckt werden, fällt bei Nadelsägemehlverkohlung die letzte Einnahmequelle ganz fort, weil im Sägemehl nur noch Spuren von Kienöl enthalten sind, welche sich schon während der Sägeoperation und dem Lagern fast vollkommen verflüchtigen. Auch der aus Nadelholzabfall erhaltene Teer ist von geringerer Qualität, und deshalb weniger bewertet, weil diesen Abfällen

natürlich auch teilweise Hartholzabfälle beigemischt sind, deren Teer die helle Farbe des Nadelholzteers verändert.

Anders gestaltet sich die Rentabilitätsfrage, wenn es darauf ankommt, lokal gegebene Hartholzabfälle zu verarbeiten oder die bereits oben genannten Extraktions-Rückstände, falls dieselben mit wenig Kosten vorgetrocknet werden können. Diese letztgenannten Holzquellen kommen jedoch für die Allgemeinheit nicht in Frage und sind, wenn sie gegeben, als lokale günstige Bedingungen zu betrachten, die eine Sägemehlverkohlung eventuell rentieren lassen. Wie dieses aber auch sein mag, so ist doch stets damit zu rechnen, daß die restierende, pulverförmige Holzkohle nicht nur einen relativ geringen Wert hat, sondern daß ihr bis jetzt vor allen Dingen in dieser Form noch jede Konsumfähigkeit fehlt, wenigstens in Mengen, welche vorhanden sein würden, wenn die Sägespäneverkohlung als Ersatz der Scheitholzverkohlung zu betrachten wäre, und alle Unternehmungen, welche die Verkohlung von Sägemehl anstreben, aber nur pulverförmige Kohle produzieren, sind erst dann spruchreif, wenn sichere und umfassende Absatzgebiete für diese Kohle geschaffen sind.

Die Bergmannschen Patente und die A.-G. für Trebertrocknung, Cassel. Es läßt sich erklären, daß die Bergmannschen Patente mit Freuden aufgenommen wurden, denn dieselben versprachen nicht mehr und nicht weniger, als aus Abfallholz eine Kohle zu produzieren, welche in Brikettform abfiel und geeignet sein sollte, die aus Scheitholz gewonnene Holzkohle ohne weiteres zu ersetzen. Bergmann ging von dem Gedanken aus, die Sägespäne vor der Verkohlung in eine Form zu bringen, welche die oben genannten Übelstände bei der Verkohlung beseitigte und Ganzkohle erzeugte, und er glaubte, den Weg hierzu dadurch gefunden zu haben, daß das Sägemehl vor der Verkohlung brikettiert wurde, um alsdann ganz wie Scheitholz verkohlt zu werden. Aber nicht nur das Problem der großstückigen Kohle aus Sägemehl meinte er gelöst zu haben, sondern er glaubte bei der der Verkohlung vorausgehenden Formung bez. Pressung, das Wasser durch die Wärme verdampfen zu können, welche sich durch den ganz außerordentlich hohen Druck entwickelte, dem die Sägespäne in den Pressen ausgesetzt wurden. Obgleich Fachleute von Anfang an diesem recht kostspieligen Verfahren nicht den geringsten Wert beimaßen und nach der Prüfung konstatierten, daß von einer Wasserentfernung im Sinne Bergmanns nicht die Rede sein konnte, so wagte sich doch die Käuferin der Bergmannschen Patente, die Casseler Trebertrocknung, mit einem bis dahin noch nie gekannten Wagemute an die Verwertung dieser Patente, und ehe noch eine Fabrik in glattem Betriebe war, entstanden zahlreiche Gründungen in aller Herren Länder. Man versprach sich von den Bergmannschen Patenten so illustre Vorteile, daß man nicht nur gegebene Abfallhölzer brikettieren und

verkohlen wollte — nein, man proklamierte der erstaunten Welt die Tatsache, daß es viel rationeller sei, auch Scheitholz erst zu raspeln, dann zu brikettieren und nun erst zu verkohlen!

Obgleich es kaum glaubhaft erscheint, so ist dieses Verfahren doch versucht worden — mit welchem Erfolge kann man sich wohl denken.

Auf diese Art der Abfallholzverkohlung will ich nicht weiter eingehen — sondern das „Verfahren" nur des historischen Interesses wegen erwähnt haben.

Die von den Treberleuten erhofften Erfolge blieben natürlich aus, denn schon nach kurzer Betriebszeit stellte es sich heraus, daß die Holzbriketts nach der Destillation eine Kohle lieferten, die beim Ausbringen aus den Retorten zerfiel und keinen Transport auszuhalten imstande war. Außerdem zeigte die Brikettierung, ganz abgesehen von den enormen Kosten, noch einen bedeutenden Übelstand, welcher sich darin zu erkennen gab, daß zur Verkohlung der durch die Pressung ungemein dicht gefügten Holzteilchen eine ganz außerordentlich hohe Temperatur erforderlich war, welche nicht nur die Ausbeuten herabdrückte und die Retorten in ganz kurzer Zeit zerstörte, sondern auch die Kohle in einer fast graphitähnlichen Form lieferte, welche auch nicht im geringsten als Ersatz für Scheitholzkohle gelten konnte. Jedenfalls war es eine Tatsache, daß sich ganze Berge dieser Kohle ansammelten, die nach erfolgter Mahlung nicht einmal zur Herstellung von Bahnbriketts für sich allein geeignet war und nur als Feuerungsmaterial Verwendung finden konnte. Unter diesen Verhältnissen war es natürlich ganz ausgeschlossen, daß auch nur eine dieser Fabriken weiter daran denken konnte, Sägemehl nach Bergmann — oder gar geraspeltes Ganzholz — zu verarbeiten und die Verhandlungen, die anläßlich des Konkurses dieser Gesellschaft kürzlich in Cassel stattfanden, haben bestätigt, daß dieses auch wirklich nicht der Fall war, und daß schon nach kurzer Zeit der Betriebsaufnahme das Verfahren als völlig undurchführbar aufgegeben und zur Scheitholzverkohlung übergegangen werden mußte. Dieses war natürlich für die Fabriken, deren örtliche Lage nicht nach Holzreichtum der Gegend berechnet war, ein schwerer Schlag, denn dieselben konnten sich meistens nur unter großen Opfern das erforderliche Holz beschaffen und hatten lange Abnahmekontrakte mit den Sägereien, in deren unmittelbarer Nähe die Fabriken meistens gebaut waren. Der Endeffekt dieser Verhältnisse ist ja durch die Casseler Verhandlungen zur Genüge und zum Schaden unserer heimischen Industrie bekannt geworden, und wenn auch nicht gesagt werden kann, daß allein die Aufnahme der Bergmannschen Patente dieses industrielle Unglück angerichtet hat, so ist doch die technische Undurchführbarkeit derselben, sowie die enormen Einrichtungskosten und der teure Betrieb ohne jeden Ertrag ein wesentlicher Grund hierzu gewesen.

Verfahren von Heidenstam. Das Heidenstamsche Verfahren greift nun zur Erlangung großstückiger Kohle als Endprodukt der Holzabfall-

verkohlung ebenfalls auf eine der Verkohlung vorausgehende Pressung behufs Wasserentfernung und darauffolgender spanartiger Zerkleinerung der Abfälle zurück, welche in dieser Form brikettiert und darauf verkohlt werden sollen. Die Verkohlung der Briketts soll so ausgeführt werden, daß dieselben während des Verkohlungsprozesses unter Druck gehalten werden, welcher mittels eines Stempels ausgeübt wird. Die Destillationsprodukte stehen nicht unter Druck und können in der üblichen Weise entweichen.

Durch diese Arbeitsweise soll das sich bildende Teerpech zum größten Teil zurückgehalten werden, in die Brikettporen eindringen und verschwelen.

Ob diese in mancherlei Beziehung mit den Bergmannschen Verkohlungsprinzipien übereinstimmende Arbeitsweise dieselben Mißstände auftreten läßt, welche die Verkohlung der ebenfalls aus zerkleinertem Holz gepreßten Bergmannschen Holzbriketts unmöglich machten und eine nicht gebrauchsfähige Holzkohle erzeugten, ist natürlich ohne genaue praktische Kenntnis des Verfahrens nicht zu sagen.

Immerhin wird der Zweifel offen bleiben, ob die resultierende Kohle, die doch mehr koksartigen Charakter und eine ganz andere Struktur wie die Holzkohle besitzt, nicht auch die physikalischen Übelstände der Bergmannschen Kohle besitzt, so daß trotz wissenschaftlicher günstiger Gutachten und eines guten Heizwertes, die Konsumenten diese Kohle wahrscheinlich nicht gleich günstig beurteilen würden. Dieselben werden eine Holzkohle von ganz anderem Gefüge wie die „echte Holzkohle“ stets als ein Surrogat ansprechen, und deshalb nicht geneigt sein, die gleichen Werte anzulegen.

Dann tritt aber abermals der berechtigte Zweifel auf, ob auch bei reduzierten Kohlenpreisen der Verkohlungsprozeß infolge der durch die verschiedenen Schneide- und Preßoperationen wesentlich gesteigerten Betriebskosten und der aus Nadelholz resultierenden nicht ausgeglichenen Minderausbeuten noch rentabel durchgeführt werden kann.

Die Publikationen in No. 60 1901 und No. 25 1902 der Chemiker-Zeitung, und vor allem die in der letzteren angegebene Rentabilitätsberechnung deuten allerdings darauf hin, daß das Heidenstam patentierte Verfahren etwas Gutes verspricht und wäre es nur zu wünschen, wenn die daselbst angeführten Preise für die Produkte immer erzielt würden, so daß die rationelle Verwertung von Sägemehl, also die Erzeugung eines konkurrenzfähigen und billigeren Ersatzes großstückiger Holzkohle als gelöst zu betrachten wäre.

Abfallverwertung nach Bühler. (Zeitschrift für angewandte Chemie. Heft 25, 1902.) Einen anderen eigenartigen Weg zur Verkohlung von Abfallholz und Herstellung einer großstückigen Holzkohle schlägt F. A. Bühler ein, welcher sein Verfahren detailliert in No. 25 der Zeitschrift für angewandte Chemie, 1902 beschreibt.

Bühler stellt sich auf den auch vom Verfasser eingenommenen Standpunkt, daß die Verkohlung von Holzabfällen technische Schwierigkeiten an sich überhaupt nicht bietet, daß auch die Ausbeuten aus Holzabfall genau dieselben sind, wie aus entsprechendem Scheitholz (mit Ausnahme des Nadelholzes, welches zum Unterschied aus dem davon abfallenden Sägemehl erhebliche Mengen Kienöl gewinnen läßt), daß aber dennoch keine Rentabilität zu erreichen ist, sobald wesentlich verteuernde Vorbereitungsarbeiten in Frage kommen, und es nicht gelingt, die restierenden Kohlenpartikelchen in ein großstückiges, der natürlichen Holzkohle ähnliches und annähernd gleich bewertetes Produkt umzuwandeln.

Die bisher aus Holzkohlenpulver unter diversen Zusätzen erhaltenen Briketts sind zu dicht, verbrennen langsam und zerfallen bei forcierter Verbrennung, also bei vermehrter Luftzufuhr unter Funkensprühen, ausserdem stellt sich der Preis durch die Zusätze (Stärkekleister und Natronsalpeter) viel zu hoch, so daß diese Briketts außer für einige Spezialzwecke einer allgemeineren Verwendung nicht fähig sind.

Auch die aus einem Gemisch von Teer und Holzkohlenpulver durch Pressen und Ausglühen erhaltenen, im Preise wesentlich billigeren Briketts sind zu dicht im Gefüge, um als Industriebriketts geeignet zu sein.

Ein solches Brikett soll porös, und doch genügend fest, aber auch leicht sein, bei forcierter Verbrennung im Schmiedefeuer nicht sprühen oder zerfallen, und keinen höheren Aschegehalt haben, als wie natürliche Holzkohle — und last, not least im Preise niederer bewertet werden können als diese.

Zur Vermeidung jeder verteuernden Vorbereitung verzichtet Bühler auf eine Brikettierung vor dem Verkohlungsprozeß, legt aber Hauptwert auf ein möglichst kostenloses Vortrocknen der meistens sehr wasserhaltigen Abfälle, deren Wassergehalt nach Bühler das hauptsächlichste Hindernis einer normalen Verkohlung darstellt.

Da eine künstliche durch Dampf, direktes Feuer oder Pressung (à la Bergmann oder Heidenstam) bewirkte Vortrocknung zu teuer ist, so geschieht dieselbe bei dem System Bühler mit den in einer Holzverkohlung vorhandenen kostenlosen Wärmequellen, als welche die Abgase der Dampfkessel- und Retortenfeuerungen in Frage kommen. Die Abgase werden von einem Ventilator angesaugt und dabei durch Passage von Metallgeweben von Funken etc. befreit. Der Ventilator führt die so vorgereinigten Heizgase in einen langen Druckkanal, welchem durch besondere Vorrichtungen direkt hinter dem Ventilator das zu trocknende Abfallholz kontinuierlich zugeführt wird. Durch diese direkte Übertragung der Wärme der Heizgase an das Abfallholz, und wesentlich unterstützt durch die lebhafte Gaszirkulation soll ein schnelles, gefahrloses und fast kostenloses Trocknen des Abfallholzes unter gleichzeitigem Transport desselben eintreten. Am Ende des Trocken-

kanals wird in einem Scheideapparat eine Trennung der Gase und Holzteilchen herbeigeführt, welche nun zur Verkohlung gelangen.

Diese soll infolge des vorangegangenen Trockenprozesses in den gewöhnlichen Retorten ohne besondere Einrichtungen leicht ausführbar sein, und würde hierfür das vorher beschriebene Verkohlungsverfahren für Abfallholz von Meyer, Hainholz recht brauchbar sein.

Die restierende pulverförmige Kohle wird nun zur Überführung in großstückige Holzkohle mit Teer und, damit ein poröses Brikett entsteht, unter Zusatz von Holzabfallmehl vermischt, die Mischung brikettiert und nun die Briketts in Öfen, welche den Steinkohlenkoksöfen ähneln, verkokt, wobei die entweichenden Destillate gewonnen werden. Durch Übergang der im Brikett enthaltenen Holzteilchen in Holzkohle tritt Volumschwund ein, wodurch jene Porosität und Leichtigkeit des Briketts oder vielmehr des Kokes entstehen sollen, welche von einer Kohle, die einen Ersatz der Holzkohle darstellen soll, zu verlangen sind.

Diese Arbeitsmethode nach Bühler zeichnet sich durch Vermeidung jeder mit größeren Unkosten verbundenen vorbereitenden Manipulationen mit dem Abfallholz, durch eine fast kostenlose Vortrocknung — unter der Voraussetzung des Gelingens derselben — und durch eine ohne mechanische Hilfsmittel durchgeführte Verkohlung, ähnlich dem System Meyer, vor den Verfahren von Bergmann, Heidenstam und anderen aus. Die Endoperationen — also die Verkohlung eines aus Teer, Holzkohle und Holzabfall bestehenden Briketts behufs Erlangung großstückiger amorpher Kohlemassen — des Verfahrens Bühler und Heidenstam ähneln sich einigermaßen und unterscheiden sich nur dadurch, daß Bühler die Bestandteile der Briketts vor der Verkohlung getrennt erzeugt und dann mischt, während Heidenstam den ganzen Prozeß in einer Operation ausführt, indem durch Pressung der Briketts während der Verkohlung das Entweichen der Hauptmenge des Teers verhindert wird.

Jedenfalls wird das koksähnliche Endprodukt — die Form des Briketts wird sicher verloren gehen — beider Verfahren sich sehr ähnlich sein, und wird die Durchführbarkeit des Verfahrens davon abhängen, ob die Konsumenten geneigt sind, ein mehr koksartiges Produkt zu angemessenem Preise, welcher aber zur Aufrechterhaltung einer Rentabilität nicht viel niederer als der der Holzkohle selbst sein darf, als Holzkohleersatz gelten zu lassen.

Mit dieser Frage steht und fällt die Verkohlung von Abfallholz — solange für große Mengen Holzkohlenpulver Konsum zu angemessenem Preise nicht geschafft ist.

V.

Die allgemeinen Einrichtungen einer Holzverkohlungs-Anlage.

Nachdem wir in den vorhergehenden Kapiteln die Spezialapparate kennen gelernt haben, welche zur Verkohlung des Holzes und zur Aufarbeitung der bei der Verkohlung gewonnenen Destillate erforderlich sind, wenden wir uns nunmehr den sog. allgemeinen Einrichtungen zu, welche in jeder Fabrikanlage zur Erzeugung von Dampf, Kraft und Licht, sowie zur Beschaffung des Wassers erforderlich sind.

Die vorhergehend beschriebenen Arbeitsmethoden haben gezeigt, daß Heizdampf für die Destillation des Rohholzessigs, Eindampfung der Kalklauge und Rektifikation des Holzgeistwassers erforderlich ist.

Die Beschaffung von Wasser setzt irgend eine Kraftanlage voraus und ebenso die Erzeugung von Licht, falls elektrische Beleuchtung zur Anwendung kommen soll. Holzverkohlungen von kleinerem Umfange können sich häufig nicht entschließen, eine zentrale Dampfanlage zur Beschaffung des Heizdampfes anzulegen und begnügen sich gern mit direkter Feuerung. Wenn die direkte Feuerung auch bei der Verarbeitung des Rohholzessigs — wo also keine Fraktionierung durchgeführt wird — angängig sein mag, so bietet schon die Rektifikation des Holzgeistwassers mit Zuhilfenahme von direkter Feuerung Schwierigkeiten, und nur ganz besondere Vorkehrungen können es ermöglichen, auch die Kalklauge ohne Schädigung der resultierenden Kalkqualität mit direkter Feuerung einzudampfen, denn es wird ganz unvermeidlich sein, daß nach dem Dickwerden der Kalklauge Teile derselben auf dem Boden der Pfanne anbrennen, verkohlen und so den erhaltenen Holzkalk an Qualität verschlechtern. Immerhin ist es möglich, sowohl die Rektifikation des Holzgeistes, als auch die Eindampfung der Kalklauge im Falle der Notwendigkeit durchzuführen.

Dampfkessel. Wenn man sich aber weiter überlegt, daß zur Förderung des Kühlwassers in ein Hochreservoir in den meisten Fällen eine mittels irgend einer Kraft angetriebene Wasserpumpe vorhanden sein muß,

also ein Motor unbedingt gebraucht wird, und man sich die Kosten vergegenwärtigt, welche die Einmauerung der verschiedenen Blasen und Pfannen bei direkter Feuerung hervorruft, und hierzu die Kosten des Motors für den Antrieb der Pumpe addiert, so wird man schließlich auf eine Summe kommen, welche der Beschaffung eines Dampfkessels ziemlich nahe liegt. Es kann also auf keinen Fall empfohlen werden, selbst nicht für kleinere Anlagen, die wenig teuere Anlage eines Dampfkessels durch direkte Beheizung der vorhandenen Apparate zu ersetzen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, wollen wir nun sehen, welche ungefähre Dampfmenge eine Holzverkohlungsanlage von mittlerem Umfange erfordert.

Wir haben auf Seite 38 gesehen, daß bei einer Verarbeitung von täglich 50 Rm Holz an einzudampfenden Produkten entstehen:

1. ca. 8000 Liter Holzessig;
2. „ 6000 „ Kalklauge;
3. „ 2500 „ Holzgeistwasser mit 250 % kg Holzgeist.

Zahlreiche Messungen des aus den Apparaten ausfließenden Kondenswassers haben ergeben, daß in 24 Std. ∞ 16 800 kg = ∞ 700 kg Dampf pro Stunde erforderlich sind. Außerdem kommen noch für Berechnung der Kesselgröße folgende Dampfverbrauchszahlen in Frage:

1. Elektrische Lichtanlage . = 12 HP.
2. Wasserpumpe . . . . = 3 „
3. Essig- und Teerpumpe . = 2 „

= 17 HP.
= ∞ 20 „

Setzen wir bei einer zwanzigpferdigen Maschine pro HP Stunde 15 kg Dampf ein, so berechnet sich der Dampfverbrauch zur Krafterzeugung auf ca. 300 kg, so daß derselbe für Heizung und Kraft pro Stunde insgesamt ca. 1000 kg beträgt. Wird nun pro 1 qm Kesselheizfläche eine Verdampfung von 15 kg Wasser pro Stunde eingesetzt, so resultiert eine erforderliche Kesselheizfläche von ca. 70 qm.

Eine Anlage zur Aufarbeitung von täglich ca. 50 Rm Laubholz auf die handelsüblichen Rohprodukte wird also am zweckmäßigsten 2 Dampfkessel à ca. 50 qm Heizfläche aufstellen, wobei für ev. Vergrößerung noch genügend Überschuß vorhanden ist.

Treten wir nun der Frage näher, welche Kesselarten für Holzverkohlungsanlagen am rationellsten sind, so kann wohl gesagt werden, daß der Kornwallkessel infolge seiner großen Wasser- und Dampfräume am zweckmäßigsten ist.

Antrieb der Pumpen etc. Was nun den Kraftverbrauch anbelangt, so haben wir gesehen, daß zur Erzeugung des elektrischen Lichtes und zum Antrieb der Pumpen eine Dampfmaschine von 20 HP ausreicht. Geht man

von dem Grundsatze aus, die einzelnen Kraftverbrauchsstellen möglichst von einer Centrale aus zu bedienen, weil größere Dampfmaschinen für eine HP Stunde weniger Dampf erfordern als kleinere, so müßte man den Elektromotor sowie die Pumpen mittels Transmission antreiben. Diese Disposition ist aber nur dann praktisch, wenn die Dampfmaschine ständig ausgenutzt wird. Für Holzverkohlungen, welche Nadelholz verarbeiten und für diesen Zweck Kreissägen anzutreiben haben, trifft dies zu, auch für solche Laubholzverkohlungen, welche sich nicht nur mit der Herstellung von Rohprodukten begnügen, sondern auch den produzierten essigsauren Kalk auf Essigsäure oder Aceton weiter verarbeiten.

In den genannten Fällen muß die Dampfmaschine fortwährend im Gange sein, und es könnten die einzelnen Pumpen, welche nur zeitweilig in Betrieb sind, durch Einrücker ein- bez. ausgeschaltet werden. Ist dagegen keine ständige und gleichmäßige Abnahme von Kraft vorhanden, so würde es sich nicht empfehlen, die Pumpen mittels Transmission anzutreiben. Man wendet in diesem Falle — und dieser trifft für unser Beispiel zu — mit Dampf angetriebene Pumpen an und bewegt nur den Elektromotor mittels eines Vorgeleges direkt durch die Dampfmaschine, welche auch in einzelnen Fällen vorhandene Rührwerke, z. B. die Wäscherei-Anlage zur Erzeugung von hellem Kienöl bei der Nadelholzverkohlung, mit antreibt.

Sieht man von der Erzeugung des elektrischen Lichtes ab, was wegen der erheblichen Anlagekosten öfter geschieht, und hat man nur einzelne, wenig Kraft erfordernde Rührwerke zu betreiben, so pflegt man sich in der Weise zu helfen, daß man die Antriebsdampfmaschine der Wasserpumpe etwas größer wählt, um diese dann zum Antrieb von Filterpressenpumpe, Rührwerken, Pumpen etc. mit zu benutzen.

Wie schon oben ausgeführt wurde, empfiehlt es sich bei Verarbeitung von Nadelwurzelhölzern Kreissägen aufzustellen. Diese Kreissägen beanspruchen erhebliche Kräfte zum Durchschneiden der Stöcke. Dieselben werden meistens, so wie sie im Walde gerodet werden, nach dem Fabrikhof gebracht, hier abgeputzt, von Sand befreit und kommen dann unter die Sägen, um die klobigen Klötze in handlichere Stücke zu zersägen, welche endlich mit einem Keil nachgespalten werden. Buchenholzverkohlungen gebrauchen, wie schon erwähnt, falls sie sich nur auf die Herstellung von Rohprodukten beschränken, eine Kraftanlage nur zur Erzeugung von elektrischem Licht.

Beleuchtung. Was nun die Beleuchtungsfrage anbelangt, so spielt dieselbe in der Holzverkohlungsindustrie eine nicht unbedeutende Rolle, und zwar sind es weniger technische Gründe, welche hier ins Gewicht fallen, als vielmehr rein kaufmännische Erwägungen, da die Höhe der Versicherungssumme sich ganz erheblich steigert, wenn eine weniger feuersichere Beleuchtungsart vorhanden ist. — Wenn nun auch die elek-

trische Beleuchtung keinesfalls eine absolut sichere Gewähr gegen Feuersgefahr bietet, so ist sie doch von allen Beleuchtungsarten jedenfalls die betriebssicherste und bei Neuanlagen wird es sich stets empfehlen, eine elektrische Lichtanlage zu schaffen. Man spart hier auf alle Fälle an der Versicherungspolice, und außerdem bietet die gleichmäßig helle Beleuchtung aller Betriebsstätten die Gewähr, daß die Qualität der Nachtarbeit nicht hinter der der Tagesarbeit zurücksteht, was immer dann der Fall ist, wenn der Beleuchtung des Werkes ungenügende Sorgfalt geschenkt wird.

Ist man aus irgend welchen Gründen nicht gewillt, die Kosten einer elektrischen Lichtanlage zu opfern, so muß man sich mit einfacheren Beleuchtungsarten begnügen und zwar wäre das nächstliegende Gasglühlicht, welches durch Außenfenster in den Innenraum Licht spendet. — Nun pflegen aber die Holzverkohlungsanlagen meistens sehr weit von den Verkehrscentren abzuliegen, und es dürfte daher nur ausnahmsweise der Fall vorliegen, daß ein Gasanschluß möglich ist. In solchen Fällen muß man zur Selbstherstellung eines geeigneten Leuchtgases schreiten, und wenn man nicht zu der doch immerhin noch recht betriebsunsicheren Acetylen-Beleuchtung greifen oder sich nicht selbst durch Reinigung und Carburierung der Retortengase ein brauchbares Leuchtgas erzeugen will, so sind die verschiedenen Benzin-Luftgase für diesen Zweck geeignet, weil solche Anlagen mit relativ sehr geringen Kosten durchzuführen sind. Ganz kleine oder sonst primitiv betriebene Holzverkohlungs-Anlagen begnügen sich auch das erforderliche Licht durch Petroleumblendlampen zu beschaffen.

In allen diesen Fällen, wo also offene Flammen Licht spenden, ist es unbedingt erforderlich, die Lichtquelle nicht im Raume selbst unterzubringen, sondern in das Mauerwerk der betreffenden Räume geeignete Fenster einzulassen, diese mit entsprechenden Blechkasten zu versehen und hierin erst die Brenner zu placieren. — Um zu vermeiden, daß durch unvorsichtiges Umgehen beim Anzünden der Lampen im Innenraume Feuer entstehen kann, werden die einzelnen Beleuchtungsstellen so eingerichtet, daß nur von außen ein Anzünden möglich ist. Im Retortenhause selbst ist die Feuersgefahr eine geringere, dagegen ist dieselbe in dem Aufbereitungshause in hohem Maße vorhanden, und das Abbrennen von Holzverkohlungsanlagen ist häufig schon durch unvorsichtiges Hantieren mit den Beleuchtungsvorrichtungen im Aufbereitungshause entstanden.

Feuerlöschvorrichtungen. Unerläßlich für den sicheren Betrieb einer Holzverkohlungsanlage ist eine zuverlässig funktionierende Feuerlöscheinrichtung. Dieselbe wird in der Weise organisiert, daß man zunächst in jedem zu sichernden Raume eine Feuerhandspritze einstellt und diese natürlich — besonders aber die Schläuche — im guten Zustande unterhält. Diese Handspritzen, welche in der Nähe eines Wassersanschlusses aufzustellen sind, bilden die erste Hilfe, bis die an die Hauptwasserpumpe

oder deren Druckleitung in üblicher Weise — siehe Figur 14 — angeschlossenen Feuerlöschhydranten in Funktion treten.

Außer den Handspritzen werden in besonders bedrohten Räumen an die Druckleitung Hydrantenanschlüsse angebracht und zwar so, daß der Schlauchanschluß sowohl von innen als auch von außen vorgenommen werden kann. Die Schläuche selbst mit dem Strahlrohr hängen stets bereit zum Gebrauch in einem verschlossenen Schrank dicht neben ihrer Anschlußstelle.

In Räumen, in denen Öle, Teer oder ähnliche Produkte event. zur Entzündung kommen können, ist bei Feuersgefahr mit Wasser nichts zu machen. Dagegen erzielt man bei diesen Produkten gute Erfolge durch Aufwerfen von Asche, Sand oder überhaupt einem nicht brennbaren, aber gut abdeckenden Produkt.

In dem Teerdestillierbetrieb, Retortenraum etc. pflegt man aus diesem Grunde immer einen gewissen Sandvorrat zu halten.

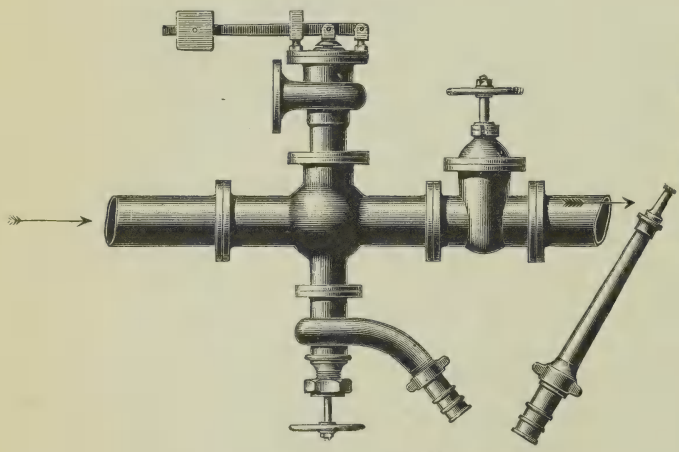


Fig. 14a.

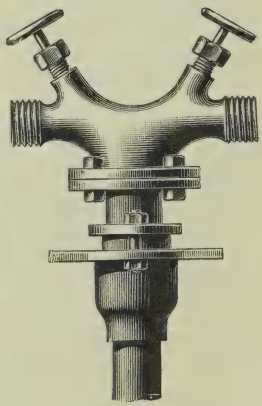


Fig. 14b.

Feuerlöschvorrichtungen.

Aber alle diese Hilfsmittel nützen meist wenig, wenn vor Anwendung derselben der Brand sich schon ausgedehnt hat. Die Geistesgegenwart des ersten Beobachters des entstandenen Feuerherdes ist meistens maßgebend für den Erfolg der Löscharbeit, und tut man deshalb gut, die Arbeiter über das Wesen des Feuerlöschens und die ersten Schritte genau zu informieren, und jedem mit den gerade vorhandenen Löscheinrichtungen durch praktische Übungen bekannt zu machen, damit der Beobachter eines Feuerherdes nicht noch durch langes Suchen nach dem Maschinisten etc. kostbare Zeit verliert.

Wasserbeschaffung. Von den allgemeinen Anlagen einer Holzverkohlung spielt außer der Dampf-, Kraft- und Lichtstation noch die Be-

schaffung des Wassers eine große Rolle. Das Wasser dient der Hauptsache nach als Kühlwasser, und ist es erforderlich, nach Möglichkeit ein Kühlwasser von niederer Temperatur heranzuziehen. — Außer dieser Eigenschaft wird man von dem Kühlwasser verlangen müssen, daß es keine Substanzen enthält, welche den kupfernen oder eisernen Kühlrohren oder der Ummantelung derselben schaden. Ebenso ist es ein Haupterfordernis, daß das Kühlwasser frei von schlammigen Produkten ist, da diese schon nach kurzer Zeit ein Inkrustieren der Rohre und dadurch eine Kühlverminderung bedingen, welche dann bei Wassermangel und Warmgehen der Kühler Ursache von Verlusten ist. Bei jeder Neuanlage einer Holzverkohlung ist deshalb darauf zu sehen, daß die nötigen Wassermengen von genügender Reinheit vorhanden sind. Unreines Wasser läßt sich wohl durch eine entsprechende Reinigungs-Anlage korrigieren, aber alle solche Operationen sind mit nicht unerheblichen Kosten verbunden, so daß man nach Möglichkeit von der Benutzung unreinen Wassers absehen muß.

Treten wir nun der Frage näher, welche Wassermengen stündlich für eine Holzverkohlungs-Anlage zur täglichen Verarbeitung von 50 Rm. Holz notwendig sind, so ergibt sich ein Verbrauch an folgenden Stellen:

1) Dampfkessel,
2) Kühlanlage der Destillate aus den Retorten,
3) „ „ „ „ dem Dreiblasensystem,
4) „ der Rohholzgeistdestillate.

Nach praktischen Erfahrungen sind für die Bedienung dieser Verbrauchsstellen, inklusive des sonst zum Spülen und Reinigen benötigten Wassers, pro Stunde ca. 20 cbm. erforderlich.

Zum Speisen des Kessels verwendet man am besten das aus den Heizschlangen des Dreiblasensystems, der Kalkeindampfpfannen und der Holzgeistblasen resultierende Kondenswasser. Dieses führt man durch eine besondere Leitung in ein Reservoir bez. in eine Grube, von welcher die Speisepumpe des Kessels das heiße Wasser in den Dampfkessel drückt, wodurch naturgemäß erhebliche Ersparnisse erzielt werden. Diese erstrecken sich bei Anwendung des Kondenswassers, welches absolut frei von Kesselstein ansetzenden Produkten ist, nicht nur auf Minderverbrauch an Kohlen, sondern auch auf eine geringere Abnutzung des Kessels. Da das Kondenswasser nicht völlig ausreichend zur Speisung des Kessels ist, so nimmt man einen Teil des von den Kühlern abfließenden heißen Kühlwassers hinzu, welches natürlich den größten Teil seiner natürlichen Härte noch besitzt. Bei Anlage der Fabrik sind also getrennte Ableitungen für Kondenswasser und warmes Wasser der Kühler einzurichten.

Abwässer. Die Abwässer einer Holzverkohlung bestehen zum größten Teil aus diesem warmen Kühlwasser, soweit dasselbe nicht zur Kesselspeisung Verwendung findet, und kann es ohne jedes Bedenken einem

Wasserlauf zugeführt werden, nachdem dasselbe durch eine Zirkulation um die Fabrik etwas abgekühlt ist.

Andere Gruppen von Abwässern entstehen aus dem Spülwasser der Versandemballage und der Blasen, sowie den Blasenrückständen bei der Holzgeistrektifikation. Dieses Abwasser ist immer etwas öl- und teerhaltig, nnd leitet man es deshalb in eine Sickergrube, in der die Öl- und Teerreste verbleiben und verbrannt werden. Man legt also für das ölfreie und ölhaltige Abwasser zwei Entwässerungskanäle mit entsprechenden Zweigleitungen auf dem Fabrikgrundstück an — wenn man verhindert ist, das gesamte Abwasser mit seinen nur minimalen Verunreinigungen einem Flußlauf zuzuführen.

Gleisanlage. Außer Anlagen für Heizdampf, Kraft, Licht und Wasserförderung ist noch eine ausgedehnte Gleisanlage für ankommende und abgehende Produkte vorzusehen. Es ist natürlich unmöglich, für diese allgemeinen Anlagen irgend welche Details anzugeben, da diese sich durchaus nach den lokalen Verhältnissen zu richten haben.

Allgemeine Anordnung der Gebäude. Was die Plazierung der verschiedenen Gebäude anbelangt, so empfiehlt es sich, die Kessel- und Maschinenräume in einem besonderen, möglichst zentral gelegenen Gebäude unterzubringen. Im Kesselhause wird man nur die zwei Dampfkessel und die erforderlichen Speisevorrichtungen unterbringen, während das Maschinenhaus die Dampfmaschine, den Dynamo und die Wasserpumpe aufnimmt. Eine dritte Abteilung dieses Gebäudes enthält eine Reparaturwerkstatt. Die Essigpumpe stellt man nicht mit in diesem Raum auf, sondern man plaziert dieselbe ebenso wie die Pumpe der Filterpresse, besser in dem Aufbereitungsraum. Die Einrichtungen des Lagerhauses und ebenso diejenigen des Kohlenschuppens sind schon früher besprochen worden und bedürfen keiner weiteren Detaillierung.

Feuerungsmaterialien. Als Feuerungsmaterial verwendet man in den meisten Fällen eine gute Stein- resp. Braunkohle, und sind naturgemäß bei Anwendung minderwertigerer Kohlen die Feuerungen der Retorten und des Dampfkessels entsprechend einzurichten. Oftmals auch sieht man sich gezwungen, Holz — zumal in isoliert liegenden Gegenden — als Feuerungsmaterial für die Retorten und den Dampfkessel heranzuziehen.

Obgleich der Anwendung des Holzes als Brennmaterial im allgemeinen nichts entgegensteht, so sind bei großen Anlagen doch so erhebliche Quantitäten in Bewegung, daß die Arbeitskräfte eine respektable Vermehrung erfahren müssen. Außer diesen Mehrkosten der Arbeitskräfte bietet aber die Holzfeuerung bei größeren Anlagen auch noch sonstige Unbequemlichkeiten, zu welchen vor allen Dingen das beständige Nachlegen gehört. Dieses bedingt ein häufiges Öffnen der Feuertüren, wodurch eine Verlangsamung des ganzen Abtriebes eintritt. Es fällt dieses natürlich bei kleineren Anlagen

wenig ins Gewicht, kann aber bei größeren Betrieben von maßgebender Bedeutung sein. Man hat sich deshalb bei Anlage größerer Holzverkohlungs-Fabriken, welche ausschließlich Holz zur Beheizung verwenden wollen, ein Beispiel an den modernen Glasfabriken genommen, die das Holz erst in einem Generator vergasen und vom Generator aus die Heizgase nach den Gebrauchsstellen hinleiten und sie hier zur Verbrennung bringen. Auf diese Weise ist es ermöglicht, nur an einer einzigen Stelle das Holz in die Feuerungen einlegen zu müssen, und man hat es ferner durch die Lokalisation der Feuerung an einer oder wenigen Stellen in der Hand, den Holztransport, soweit dieses die Natur des Holzes zuläßt, mittels mechanischer Vorrichtungen zu betreiben, wodurch natürlich erhebliche Ersparnisse an Arbeitslöhnen erzielt werden. Ebenso benutzt man bei modernen Anlagen zum Transport von Stein- und Braunkohlen mechanische Transportvorrichtungen, um die Kohlen von der Anfuhrstelle aus nach den Verbrauchsstellen zu führen.

Jede Holzverkohlung produziert außerdem unfreiwillig nicht unerhebliche Mengen von Holzabfällen in Form von abgespaltenen Ästchen und vor allen Dingen von Borke. Die letztere schuppt sich während der Lagerzeit von selbst vom Holz ab, und bildet ein sehr geschätztes Feuerungsmaterial von hohem Heizwert. Holzverkohlungen, welche Birkenholz verarbeiten, und dieses vor der Verkohlung schälen, können mit der abfallenden Rinde einen großen Teil des Betriebes versorgen, so daß kaum noch anderes Brennmaterial in Frage kommt. Durch die Ersparnis an Brennmaterial werden die Kosten des Abschälens reichlich aufgewogen, zumal so behandeltes Birkenkolz außerdem eine sehr gute Kohle und sehr reine Destillate liefert.

Außer Kohlen und Holz kann unter Umständen als Feuerungsmaterial noch die im Verkohlungsprozeß selbst gebildete Holzkohle oder der Holzteer in Frage kommen. Die Beheizung mit Holzkohle ist ein Fall, der im normalen Holzverkohlungsbetrieb wohl nirgends vorkommen wird, denn selbst bei billigsten Holzpreisen wird es kaum möglich sein, auf die Erlöse an Holzkohle zu verzichten, selbst wenn dieselbe zu niedrigsten Preisen abgestoßen wird.

Dagegen wird es häufiger vorkommen, daß man für den Teer kein Absatzgebiet schaffen kann, und sieht man sich dann in die Notlage versetzt die Teerproduktion oder mindestens einen Teil derselben durch Verwendung als Feuerungsmaterial zu verwerten. — Wie wir bereits früher gesehen haben, gibt es im Holzverkohlungsbetriebe 2 Teerquellen und zwar:

1. Teer, welcher sich aus dem Rohholzessig direkt mechanisch absetzt.
2. Teer, welcher im Rohholzessig gelöst bleibt und erst nach der Verdampfung desselben im Zweiblasensystem als Rückstand verbleibt.

Zwischen den beiden Teersorten sind bedeutende Unterschiede vorhanden, welche sich hauptsächlich im Verhalten gegenüber Wasser zu er-

kennen geben. Während der direkt aus dem Rohholzessig durch Absetzen erhaltene Teer in Wasser fast unlöslich ist, zeigt der aus der Essigblase

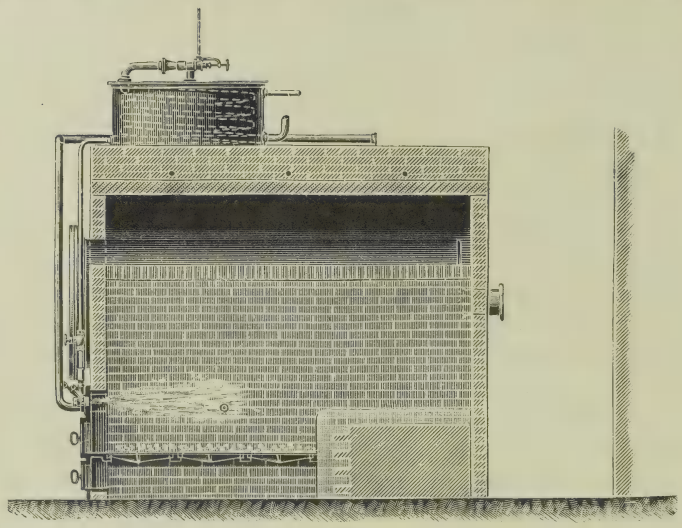


Fig. 15a.

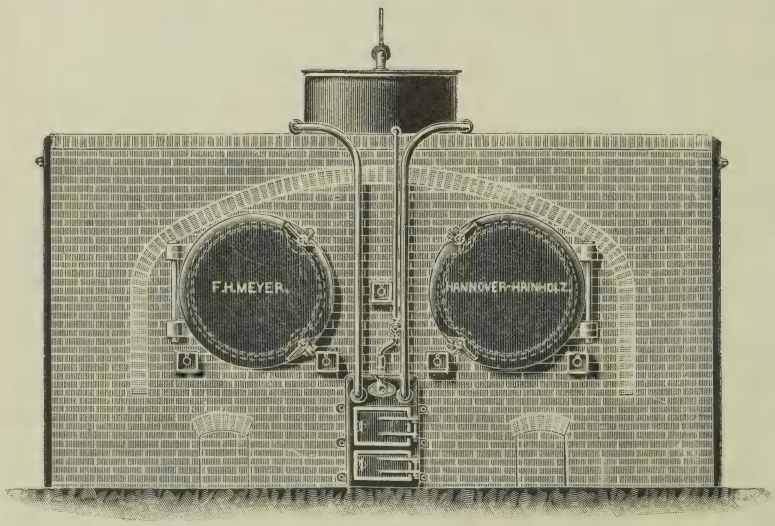


Fig. 15b.

Beheizung liegender Retorten durch Teer, mittels des Körtingschen Teerzerstäubers.

gewonnene Teer, der sog. Essigteer, eine ganz erhebliche Löslichkeit in Wasser, wahrscheinlich bedingt durch seinen nicht unwesentlichen Gehalt an Essigsäure. Da nun der Teer hauptsächlich zum Anstrich benutzt wird.

so ist es einleuchtend, daß für den in Wasser löslichen Essigteer eine derartige Verwendung ganz unmöglich ist. Für diese Teersorte ist daher eine Verwendung als Feuerungsmaterial gebräuchlich. Nach einer Anzahl von Operationen entleert man den Rückstand der Essigblase in ein Reservoir welches fahrbar auf einem Wagenuntergestell montiert ist. Darin erkaltet der Teer und wird dann vor das Kesselhaus gefahren; der Heizer stößt sich nach Bedarf den Teer aus und pflegt denselben mit Holzkohlengrus zu mischen, wodurch ein ganz brauchbares Feuerungsmaterial erhalten wird. — Diese normalen zur Feuerung dienenden Teerquantitäten sind allerdings nicht groß, da bei einer Verarbeitung von 50 Rm pro Tag höchstens 600 bis 700 kg Essigteer resultieren. Der tägliche Kohlenverbrauch einer derartigen Anlage beträgt ungefähr 4000—5000 kg, so daß durch diese Verwendung des Teeres immerhin nicht unerhebliche Ersparnisse gemacht werden.

Was nun den direkt aus dem Rohholzessig durch Absetzen erhaltenen Teer anbelangt, so ist derselbe meist verkäuflich, zumal wenn er entwässert wird. In manchen Ländern ist aber auch hierfür kein Konsum vorhanden, und sehen sich die Holzverkohlungen dann veranlaßt die gesamte Teermenge zum Feuern zu benutzen.

Die Anwendung von flüssigen Heizmaterialien ist eine Errungenschaft der Neuzeit und die Erfahrungen, welche man mit Erdölrückständen als Feuerungsmaterial gemacht hat, sind auch auf die Befeuerung mit Teer übertragen worden, und man kann wohl sagen, mit gutem Erfolg. — Die ersten Versuche in dieser Beziehung haben die Gasanstalten durchgeführt, welche in früheren Jahren, zu Zeiten äußerst niedriger Teerpreise, gezwungen waren, den Teer selbst zu verbrennen.

Die Art und Weise der Teerfeuerung ist durchaus identisch mit der der Masutfeuerungen. Man unterscheidet eine Verbrennung durch Herd-, Gas-, oder Staubfeuer, je nachdem das betreffende Material in flüssigem, gasförmigem oder dampfförmigem Zustand in der Feuerung zur Verbrennung gelangt. Von diesen drei Formen hat sich nur das Herd- und Staubfeuer für Teer bewährt, und verfügen wir für beide Ausführungen über ganz brauchbare Konstruktionen, von denen nur der Hornische Ofen und der Körtingsche Teerzerstäuber Erwähnung finden sollen (siehe Fig. 15). Gleichgültig, ob der Teer in flüssiger oder dampfförmiger Form zur Verbrennung gebracht wird, muß derselbe vorher durch Anwärmen und Lagern gut abgeklärt sein, da sonst leicht eine Verstopfung der Düsen und damit zusammenhängend allerhand Betriebsstörungen eintreten können.

VI.

Anlagebedingungen, Anlagekosten und Rentabilitätsaussichten von Holzverkohlungsanlagen.

(Siehe auch Seiten 62, 69).

Für die Rentabilität einer Fabrikanlage ist es naturgemäß nicht gleichgültig, wo ein solcher Betrieb installiert werden soll und spielt dieses „wo“ häufig eine so entscheidende Rolle, daß das Gedeihen einer Anlage vielfach von dem Anlageorte abhängig ist. Die Holzverkohlungsanlagen speziell erfordern eine äußerst gewissenhafte Prüfung der lokalen Verhältnisse. Es kommt bei Anlage einer Holzverkohlung auf mehrere Punkte an. Selbstverständlich spielt der Holzpreis eine erste Rolle, und kann man Holzverkohlungen naturgemäß nur da und in solchen Ländern bauen, wo Holzreichtum vorhanden ist, das Holz also der Fabrik zu einem mäßigen Preise geliefert werden kann. Aber damit sind die Bedingungen durchaus noch nicht alle erfüllt, denn billiges Holz kann auf die Rentabilität nur dann einen günstigen Einfluß ausüben, wenn das seiner Menge nach größte Produkt der Holzdestillation, die Holzkohle, in entsprechendem Verhältnis bewertet wird.

In sehr holzreichen Ländern, wie z. B. Rußland, ist das Holz fast nur zum Schlage- und Transportlohn bis zur Fabrik zu bekommen; dafür hat aber auch die Holzkohle nur einen sehr untergeordneten Wert. Es kann daher im allgemeinen gesagt werden, daß eine Holzverkohlung nur in solchen Ländern rentieren wird, in denen der angelegte Holzpreis zum weitaus größten Teile durch den Verkauf der Holzkohle gedeckt wird. Dieses Prinzip kommt auch bei Kontrakten zum Ausdruck, welche Holzverkohler mit Forstverwaltungen abschließen. So ist mir ein Fall bekannt, in dem dem Holzverkohler soviel Holz geliefert wird, wie er nur haben will und zwar kostenlos, dafür ist derselbe verpflichtet, alle aus dem gelieferten Holz produzierte Holzkohle an den Lieferanten zurückzugeben. Dieses ist natürlich ein ganz idealer Zustand, welcher nicht häufig vorkommen wird.

Bei Anlage einer Holzverkohlungsfabrik hat man also in erster Linie eine waldreiche Gegend auszusuchen, welche den allgemeinen Verkehrsmitteln bereits erschlossen ist. Der Holzpreis muß sich in gewissen Grenzen halten, es darf des Weiteren der Absatz der Holzkohle keine Schwierigkeiten bieten, und weiter muß der Erlös der Holzkohle, wie schon oben ausgeführt, die Holzkosten zum größten Teile decken.

Sehen wir uns nun nach den Absatzgebieten für Holzkohle um, so können eigentlich nur 2 Hauptkonsumenten in Frage kommen. Diese sind das Metallkleingewerbe (Kupferschmiede, Klempner, Schlosser, Gießereien) und ferner als Hauptkonsumenten die Hüttenwerke. Die Lage der Holzverkohlung muß sich demnach nach dem Vorhandensein dieser Verbrauchszentren richten und würde für das oben genannte Kleingewerbe die Nähe von größeren Städten in Frage kommen. Weiter haben wir gesehen, daß für die Aufarbeitung der Produkte ein ganz erhebliches Quantum Brennmaterial zum Unterfeuern unter die Retorten und Kessel gebraucht wird. Dieses stellt wiederum eine zweite Bedingung auf, nämlich die, daß man Holzverkohlungen stets in Gegenden aufbauen soll, in denen Brennmaterial selbst gewonnen wird und nicht weite Transporte die Brennmaterialien anormal verteuern. Aber es ist nicht allein notwendig auf die Nähe von Brennmaterial Rücksicht zu nehmen, sondern es muß auch die Fabrik mit allen denjenigen Einrichtungen ausgestattet sein, welche einen billigen Transport bis auf den Fabrikhof ermöglichen. Hierzu ist erforderlich, daß sich der Betrieb möglichst in unmittelbarer Nähe einer Station befindet, oder noch besser, selbst Bahngleisanschluß besitzt. Mit gleichem Vorteil kann man natürlich auch den Betrieb anstatt an einen Bahnstrang an einen schiffbaren Wasserlauf legen und hat dann den Vorteil noch billigeren Transportes, falls das Wasser in allen Jahreszeiten befahrbar ist.

Das Gleiche gilt für die Anfuhrstraßen. Dieselben müssen in gutem Zustand und in allen Jahreszeiten gut passierbar sein.

Nun ist es für eine Holzverkohlung weiter notwendig, sich nicht allzu dicht an Nachbarschaft anzubauen, da es nicht ausbleiben wird, daß mit der Zeit die in der Nähe einer Holzverkohlung stets vorhandenen Gerüche — obgleich diese durchaus nicht unangenehm sind — angeblich lästig fallen, wodurch sich dann im Laufe der Zeit meistens allerhand Unannehmlichkeiten mit den Anwohnern entwickeln können, und häufig schon sind dadurch lange und kostspielige Prozesse entstanden. Da nun ferner die Holzverkohlungen nicht ganz frei von mehr oder weniger empyreumatisch riechenden Abwässern sind, so ist unter allen Umständen darauf zu sehen, daß sich ein Flußlauf in der Nähe befindet, welchem jene Wässer ohne Schaden nach gehöriger Vorreinigung zugeführt werden können. Ist dieses nicht der Fall, so sieht man sich gezwungen, kostspielige Sickerungsanlagen anzulegen, welche keinesfalls zu den Betriebsannehmlichkeiten gehören.

Sind alle diese Bedingungen erfüllt, so kann wohl damit gerechnet werden, daß eine solche Anlage bei genügender Größe, sachgemäßer Einrichtung und Leitung ein befriedigendes Rendement abwirft.

Eine nicht unbedeutende Rolle spielen für eine Holzverkohlungsanlage auch die Höhe der Arbeitslöhne und man wird deshalb, wenn nicht andere Rücksichten dagegen sprechen, immer da anbauen, wo der Stundensatz ein relativ niedriger ist.

Von großem Einfluß für die Rentabilität von industriellen Anlagen sind naturgemäß auch die Anlagekosten resp. das relative Verhältnis zwischen Anlagekosten und Umsatzsumme. Greifen wir auf das schon stets als Unterlage benutzte Beispiel einer Holzverkohlung von 50 Rm täglicher Verarbeitung zurück, so wird sich nach hiesigen Verhältnissen, und soweit sich dieses überhaupt in allgemeinen Zahlen ausdrücken läßt, das Anlagekapital ungefähr auf folgende Positionen verteilen:

Grund und Boden	= ca.	20000 Mark.
Gebäude	= „	50000 „
Apparate, Maschinen, Rohrleitungen, Montage etc. .	= „	100000 „
Betriebskapital	= „	130000 „
Summa	= ca.	300000 Mark.

Nach deutschen Verhältnissen stellen sich die Betriebskosten, sowie Amortisationen, Handlungskosten etc. kurz alle Kosten zur Verarbeitung von 1 Rm Holz bis auf die handelsüblichen Produkte, essigsauren Kalk und Holzgeist, erfahrungsgemäß auf ca. 6 Mark. Setzen wir für Buchenscheitholz einen Preis von 5 Mark ein, und legen wir der Ausbeute aus 1 Rm Buchenscheitholz folgende Zahlen zu Grunde:

1 Rm Buchenscheitholz liefert:

110 kg	Holzkohle	per 100 kg	=	5,00 Mark
25 „	holzessigsauren Kalk von 82 %	„ 100 „	=	14,00 „
6 „	Holzgeist von 80 %	„ 100 „	=	75,00 „
25 „	Teer	„ 100 „	=	2,50 „

so kann man für eine Buchenholzverkohlung von täglich 50—60 Rm nach hiesigen Verhältnissen und einem Holzpreise von Mk. 5 auf eine Verzinsung von ca. 10—15 % des Anlagekapitals rechnen.

Aus dieser Berechnung geht hervor, daß für deutsche Verhältnisse nicht mehr als 4—6 Mark pro 1 Rm Holz angelegt werden darf, wenn das Unternehmen Aussicht auf befriedigenden Erfolg haben soll.

Treten wir nun der Rentabilitätsfrage einer Nadelholzverkohlung näher, so müssen wir uns zunächst einmal die bei der Verkohlung von Nadelhölzern erreichbaren Ausbeuten vergegenwärtigen, und zwar haben wir bereits früher gesehen, daß man aus 1 Rm ungefähr folgende Ausbeutemengen erhält.

1 Rm Nadelholz (Stamm- oder Wurzelholz) liefert:

ca.	90,0 kg	Holzkohle	per	100 kg	=	Mk.	5,—
„	10,0 „	Kienöl	„	100 „	=	„	30,—
„	2,5 „	Holzgeist	„	100 „	=	„	70,—
„	10,0 „	holzessigsauren Kalk	„	100 „	=	„	14,—
„	40,0 „	Holzteer	„	100 „	=	„	8,—.

Vergleichen wir nun diese Ausbeuten mit denjenigen aus Laubholz, so sehen wir, daß schon die Holzkohleausbeute ganz erheblich hinter der des Laubholzes zurücksteht. Noch markanter tritt dieser Unterschied bei den Ausbeuten an Holzgeist und essigsaurem Kalk hervor, denn während an Holzgeist nur 50 % resultieren, bleibt die Ausbeute des holzessigsauren Kalkes noch hinter dieser Zahl zurück und beträgt nur ca. 40 % der Laubholzausbeute. Da nun der Preis von Nadelstammholz auf gleicher Höhe mit dem Preis von Buchenscheitholz steht und die Nadelholzkohle nur ganz unbedeutend höher bewertet wird, so müßte sich für den Nadelholzbetrieb naturgemäß stets eine Unterbilanz ergeben. Dieses ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall, weil außer den Produkten der Laubholzdestillation noch das sehr wertvolle Kienöl erhalten wird.

Während wir weiter von dem Laubholzteer kennen gelernt haben, daß derselbe häufig unverkäuflich ist und als Feuerungsmaterial benutzt werden muß, liegt dies Verhältnis bei dem Nadelholzteer durchaus anders. Derselbe stellt infolge seiner ganz und gar anderen Beschaffenheit ein Material dar, welches in größeren Mengen zum Schiffsanstrich, Holzanstrich etc., sowie zur Teerung von Schiffstauen und anderen Seilen Verwendung findet. Diese bedeutende Nachfrage bewertet das Produkt natürlich auch entsprechend höher, und man erzielt für einen genügend hellen Nadelholzteer — sog. schwedischen — Preise bis zu 12 Mk. per 100 kg. Unter einem hellen Teer versteht man einen solchen, welcher auf eine glatte, helle Holzfläche ausgestrichen, einen goldgelben Anstrich liefert, der nur unbedeutend nachdunkeln darf. Diesen Anspruch erfüllt der sog. schwedische Teer in höchstem Maße, weshalb derselbe auch die wertvollste Teerart darstellt.

Wie schon ausgeführt, wird auch in Deutschland durch eine Art Meilerverkohlung dieser Teer produziert, wobei jedoch infolge der primitiven Betriebsart erhebliche Mengen von Destillaten verloren gehen. Neuerdings ist es jedoch nach Überwindung nicht unbedeutender Schwierigkeiten gelungen, dieses Produkt auch durch Retortenverkohlung zu erlangen, und hatte ich Gelegenheit, eine solche, von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, gebaute Anlage in Betrieb zu sehen. Da das Wurzelholz von Nadelhölzern mindestens dieselbe Ausbeute wie das Stammholz liefert (die oben angeführten Ausbeutezahlen entstammen dem Wurzelholz) und dasselbe billig zu kaufen ist, so bedient man sich naturgemäß dieser Holzart als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Nadelholzdestillaten.

Setzen wir pro 1 Rm Stockholz franko Fabrik 3 Mark ein, und erhöhen wir diesen Preis infolge der sich noch nötig machenden Schneide- und Spaltarbeit auf 5 Mk., so berechnet sich unter Zugrundelegung der oben genannten Ausbeuten und Werte der Produkte, sowie unter Beibehaltung des gleichen Anlagekapitals, für die Verkohlung von Kiefernstockholz im Retortenbetrieb eine Verzinsung von 15 bis 20 % des Anlagekapitals.

Diese Übersicht zeigt, daß eine Nadelstockholzverkohlung bei richtiger Anlage und richtiger Funktion der Apparate, d. h. wenn vor allen Dingen hellstreichender Teer und helles Kienöl fabriziert werden, und vorausgesetzt, daß die erforderliche Stockholzmenge immer in guter Qualität zu beschaffen ist, einen ganz erheblich besseren Nutzen abwerfen kann, wie eine gleich große Hartholzverkohlung.

Abfallholzverkohlung. Gehen wir nun zu den Rentabilitätsaussichten über, welche die Verkohlung von Holzabfällen zu bieten vermag, so muß ich bezüglich dieser auf das frühere Kapitel verweisen, in welchem die Verkohlung von Sägespänen eingehend erörtert worden ist. Es kann hier nur wiederholt werden, daß die Verkohlung von Sägespänen ganz dieselben Ausbeuten gibt, wie die entsprechenden Scheithölzer (mit Ausnahme der Nadelhölzer), und daß auch Apparatkonstruktionen vorhanden sind, mit denen sich der Verkohlungsprozeß von Sägespänen genau in derselben sicheren Weise vollziehen läßt, wie dieses für die Scheitholzverkohlung der Fall ist. Der Kernpunkt der Sägespäneverkohlung liegt nicht in der Apparatur, auch nicht in der so vielfach in den Vordergrund gerückten Entwässerung der Abfälle, sondern gipfelt wesentlich darin, daß die restierende Kohle in der kleinkörnigen Form zu angemessenen Preisen nicht verkauft werden kann, und ehe es nicht gelingt, eine genügende Verwertung dieser pulverförmigen Kohle zu schaffen, oder dieselbe ohne erhebliche Verteuerung in ein der natürlichen Holzkohle gleichwertiges und annähernd gleich bewertetes Produkt auf billige Weise umzuwandeln, kann es keinen Zweck haben, für diese Art der Verkohlung irgend welche Rentabiltätsaussichten aufzustellen, denn dieselben sind so lange völlig illusorisch, bis obiges Ziel zur Zufriedenheit der Holzkohlekonsumenten erreicht ist. Ermöglichen es die lokalen Verhältnisse, die pulverförmige Kohle zu einem angemessenen Preise zu verwerten, so steht der Rentabilität einer Sägemehlverkohlung nichts im Wege, denn die Betriebskosten für die verarbeitete Tonne decken sich ungefähr mit denen für die Tonne Scheitholz, und auch die Ausbeuten sind dieselben.

VII.

Aufarbeitung der Holzverkohlungserstprodukte: Teer, holzessigsaurer Kalk, Holzgeist, Holzkohle.

A. Teeraufarbeitung.

Wir haben bei der Besichtigung der Laubholzdestillationsanlage gesehen, daß der Teer, wie er sich aus dem Holzessig absetzt, nur mechanisch abgetrennt wird, um dann nach vollzogener Entwässerung direkt in den Handel zu kommen. An dieser Stelle wurde schon erwähnt, daß manchmal behufs Herstellung von Kreosot und Pech eine totale Aufarbeitung durchgeführt wird. Zu diesem Zwecke muß man die Gesamtmenge des produzierten Rohteers — also des nicht entwässerten Teeres — einer Destillation unter Anwendung von direktem Feuer unterwerfen, weil die dabei übergehenden letzten Destillate einen so hohen Siedepunkt haben, daß mit Dampf, selbst bei Anwendung von überhitztem Dampf und Vacuum ein Übertreiben nicht mehr möglich ist. Die zur Anwendung kommenden Teerblasen (s. Fig. 16) sind ganz analog gebaut, wie die Blasen, welche zur Destillation von Steinkohlenteer dienen, nur wendet man in Anbetracht der im Holzteer vorherrschenden Säure als Baumaterial nicht Schmiedeeisen, sondern ein ziemlich starkwandiges Gußeisen an. Die Blasengröße ist in Anbetracht dieses Baumaterials auf gewisse Dimensionen beschränkt, und selten geht man über einen Blaseninhalt von 3000 bis 5000 Liter hinaus. Die Blasen werden cylinderförmig ausgeführt und der Boden meist nach innen gewölbt. An dem tiefsten Punkte der Blase befindet sich der Pechablaßstutzen, welcher gegen Einwirkung von Feuer geschützt sein muß und der ziemlich große Dimensionen hat, damit dem Ablassen des Peches keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Der Blasendeckel wird meistens in Kupfer ausgeführt, es steht aber auch nichts im Wege, hierfür Gußeisen anzuwenden. Durch einen kupfernen Helm wird derselbe alsdann mit dem Kühler in Verbindung gebracht, welcher meist die bei den Retortenkühlern

bereits kennen gelernte, leicht zu reinigende Kastenform besitzt. Außer einem im Helm angebrachten und nicht in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometer bringt man an der Blase ein Sicherheitsventil an, welches

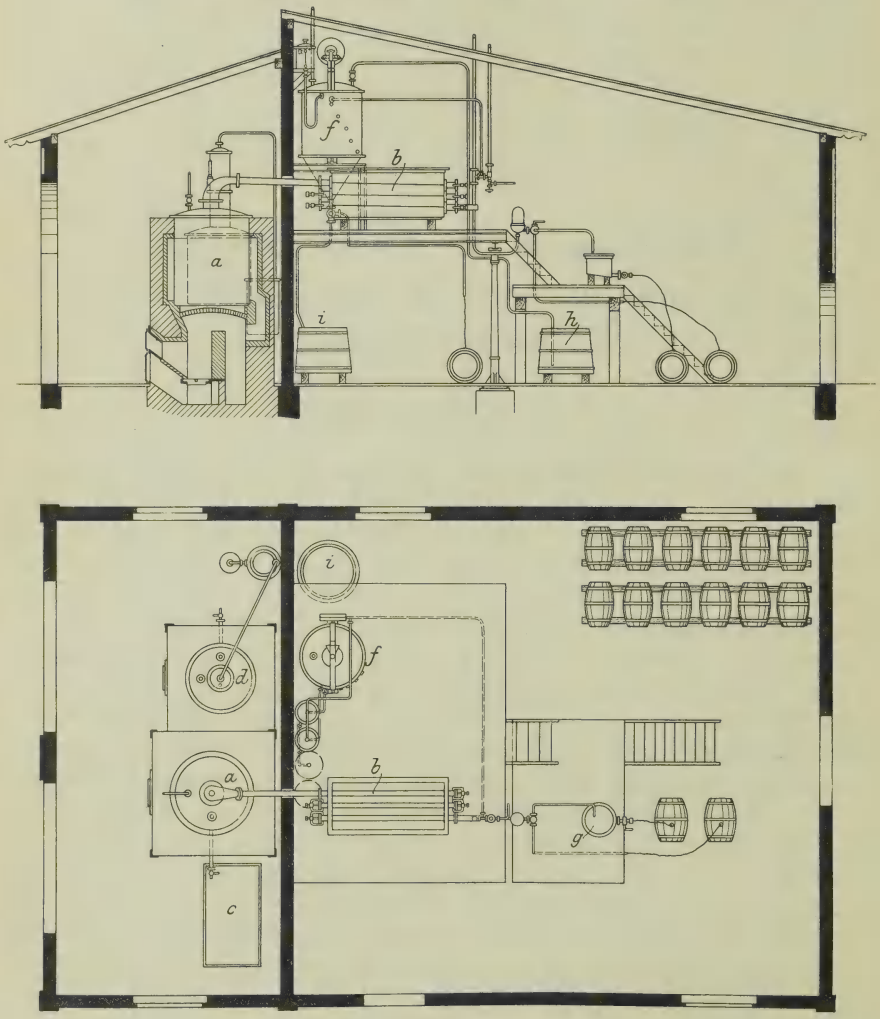


Fig. 16.

Aufarbeitung von Buchenholzteer.

a Teerblase, *b* Kühler dazu, *c* Pechreservoir, *d* Kreosot-Destillierapparat, *f* Waschapparat, *g* Scheidegefäß, *h* Reservoir für Kreosotöle, *i* Reservoir für Kreosot.

gleichzeitig die Aufgabe zu erfüllen hat, im Falle des Übersteigens des Blaseninhaltes die überschäumenden Teermassen gefahrlos abzuführen. Ein Füllstutzen mit Hahn ist die sonstige Ergänzung der Armatur an der Teer-

blase. Übersteig- und Kühlrohre werden natürlich entsprechend weit gewählt, damit ein Verstopfen durch feste Ausscheidungen nicht eintreten kann. Der Kühlerausfluß mündet in einen Ausflußkörper, welcher eine Beobachtung des Destillates mit Hilfe eines eingesetzten Araeometers gestattet. Zwischen Ausflußkörper und Kühler befindet sich ein Syphonrohr, welches als Flüssigkeitsverschluß dient, um die bei der Destillation entweichenden unkondensierbaren gasförmigen Produkte durch ein vor dem Syphonrohr befindliches Luftrohr auszuscheiden. Am Luftrohr selbst ist ein Dreiweghahn angebracht, welcher wiederum mit dem Saugstutzen einer Dampfstrahl- oder anderen Luftpumpe in Verbindung steht.

Zur Befüllung des Apparates mit Teer evacuiert man den Apparat mit Hilfe des Dampfstrahlgebläses und öffnet, nachdem man ein genügendes Vacuum erhalten hat, den am Einfüllstutzen befindlichen Hahn, welcher durch ein Saugrohr mit der Teergrube in Verbindung steht. In der Teergrube befindet sich eine kupferne Schlange, welche durch Abdampf geheizt, den Teer in eine leicht transportable Form überführt. Diese Art der Befüllung hat sich gut bewährt, und ist dabei jede Unsauberkeit ausgeschlossen. Das einzufüllende Quantum kontrolliert man durch einen Meßstab, welcher in die Teergrube eingestellt wird.

Nach Befüllung der Blase beginnt man zu heizen und falls das Mauerwerk kalt sein sollte, was meistens der Fall ist, heizt man kräftig an, bis der Deckel des Apparates eben anfängt warm zu werden. Alsdann mässigt man das Feuer und wartet bis die ersten Destillate am Kühlerausfluß erscheinen. Es muß nun äußerst vorsichtig gefeuert werden, da der Teer in diesem Anfangsstadium große Neigung hat überzusteigen. Als Feuerungsmaterial für diese erste Periode sind Holzabfälle sehr geeignet, ohne daß aber damit ein sogenanntes „Prasselfeuer“ entstehen darf. Von den im Teer befindlichen Bestandteilen verflüchtigen sich zuerst der Holzessig und Holzgeist, und erscheinen am Kühlerausfluß als ein gelbliches, wässeriges Destillat, auf welchem leichte Öle schwimmen. Aus 100 kg Holzteer resultieren ca. 20 % von diesem Holzessig und 5 % von auf diesem schwimmenden leichten Teerölen vom ungefähren spezifischen Gewicht 0,970.

Sortierung der Teerdestillate. Die beiden Produkte gelangen vom Kühlerausfluß in ein trichterförmig gebautes Scheidegefäß (s. Fig. 16) und nach erfolgter Klärung wird der untenschwimmende Holzessig mit dem zur Speisung des Dreiblasensystems bestimmten Holzessig vereinigt, während die leichten Teeröle in einen anderen Behälter geleitet werden. Sobald die Temperatur am Thermometer ca. 110° anzeigt, tritt gewöhnlich eine Stockung in der Destillation ein. Diese hat ihren Grund darin, daß zu diesem Zeitpunkt bereits die Hauptmenge des vorhandenen Wassers ausgetrieben ist und nur noch

Wasserspuren im Rückstande vorhanden sind, und da die Gegenwart des Wassers die Siedetemperatur des Teergemisches wesentlich herabgedrückt, so steigt der Siedepunkt des Blaseninhaltes ziemlich plötzlich, sobald das Wasser entfernt ist. Für diese plötzliche Temperatursteigerung reicht aber die vorher in sehr beschränkten Grenzen gehaltene Wärmezufuhr der ersten Periode nicht aus. Es tritt also eine Stockung ein, bis dem Blaseninhalt die nötigen Calorien wieder zugeführt sind. Sobald dieses erreicht ist, beobachtet man am Thermometer ein ziemlich schnelles Emporsteigen des Quecksilbers und von da ab ist jede Gefahr des Teerüberschäumens beseitigt, sodaß man jetzt kräftig unterfeuern und die Destillation beschleunigen kann. Was nun die durch Übersteigen von Teer bedingte Gefahr anbelangt, so ist dieselbe nicht groß, wenn die Kondensationsanlage, überhaupt die ganze Teerdestillieranlage, richtig disponiert ist. Unter allen Umständen ist darauf zu sehen, daß sich die Feuerung in ziemlicher Entfernung vom Kühlerausfluß befindet, und es ist stets am besten, wenn zwischen Teerblase und Kühler eine Mauer gezogen ist. Am gefährlichsten können unter Umständen die häufig auf dem Blasendeckel angebrachten, gewöhnlichen Sicherheitsventile werden. Kommt der Teer ins Schäumen resp. ins Übersteigen, so wird sich dieses Ventil zuerst entlüften, wobei der Teer sich auf den Deckel ergießt, von den gewölbten Flächen desselben herabrieselt und dann an dem Mauerwerk herab zu Boden rinnt. Dabei ist sicher damit zu rechnen, daß die Flüssigkeit während des Herabrieselns am Mauerwerk Feuer fängt, sodaß auf diese Weise ein Sicherheitsventil mehr Unheil wie Nutzen stiften kann. Hat man dagegen genügend weite Übersteig- und Kühlrohre vorgesehen, so kann ein Übersteigen des Teeres, zumal bei Einschaltung einer feuersicheren Mauer zwischen Kondensator und Blase, nur in soweit Unheil anrichten, als die Kühlrohre verunreinigt werden. Gefahr ist aber unter diesen Voraussetzungen niemals vorhanden, und es kann auch bei der nötigen Aufmerksamkeit seitens des Arbeiters jeder Teerverlust vermieden werden, indem derselbe nur nötig hat, ein am Kühlerausfluß angebrachtes, für gewöhnlich mit Hahn geschlossenes Rückleitungsrohr nach der Teergrube in Funktion zu setzen. Es steht aber auch nichts im Wege, auf dem Apparat selbst Sicherheitsvorkehrungen zu treffen, nur muß bei diesen Vorkehrungen darauf Rücksicht genommen werden, daß ein Überfließen des Teeres auf den Deckel und von da in die Feuerung nicht stattfinden kann. Es müssen also alle Sicherheitsvorkehrungen so beschaffen sein, daß die zu Zeiten der Gefahr sich öffnenden Ausflüsse den Teer in geschlossene Rohrleitungen abführen. Bei einiger Vorsicht und Übung kommt es aber höchst selten vor, daß der Teer übersteigt. Die sonst gebräuchlichen Hilfsmittel zur Verhinderung des Übersteigens, wie das Herausreißen der Feuerung, Öffnen der Feuertür und der Rauchschieber, Bespritzen des Blasendeckels mit Wasser etc., pflegen meistens nutzlos zu sein, weil die

strahlende Wärme des Mauerwerkes viel energischer wirkt, als alle diese wenig wirksamen Abkühlversuche. Sehr zweckmäßig bringt man in dem Helm ein Dampfzuführungsrohr an, um bei Verunreinigung der Übersteig- und Kühlrohre durch übergestiegenen Teer schnell und leicht eine Säuberung dieser Rohre vornehmen zu können. Nachdem im Laufe der Destillation der Holzessig und die leichten Teeröle übergegangen sind — das Thermometer zeigt dann ca. 110° — beginnen die schweren Teeröle zu laufen, welche fast wasserfrei sind und bis zu einer Temperatur von ca. 250 bis 260° übergehen. Diese Temperaturen sind natürlich bei jeder einzelnen Teerblase, je nach Lage und Anbringung des Thermometers sehr verschieden. Bei 260° angelangt, pflegt das Destillat fast ganz aufzuhören und das in der Blase befindliche Pech beträgt alsdann ca. 60% der Einlage, ist mittelhart und läßt sich im heißen Zustande sehr gut ablassen. Die schweren Öle werden zu Betriebsbeginn mittels Natronlauge auf ihren Gehalt an Phenolen geprüft, und richtet man nach diesem Befunde, welcher nur ab und zu zu kontrollieren ist, die Fraktionierung so ein, daß man das kreosothaltigste Destillat für sich auffängt, gewöhnlich zwischen 180 und 220°.

Ablassen des Peches. Der Prozeß der Teerdestillation ist nach Erreichung der Temperatur von ca. 260 bis 280° C beendet, und ist dann nur noch das Pech aus der Blase abzulassen. Bei der in Frage kommenden Konzentration ist dasselbe auch noch nach vielen Stunden genügend flüssig, um ohne Schwierigkeiten abgelassen zu werden. Man vermeidet ein Ablassen direkt nach dem Abtrieb, weil das hoch erhitzte Pech dazu neigt, sich beim Ausfließen — also in dem Moment, wo es mit Luft in Berührung kommt — zu entzünden. Diese Entzündungsgefahr wird aber total vermieden, wenn man zwischen beendigter Destillation und dem Ablassen einige Stunden verstreichen läßt, in welcher Zeit man Feuertür und Rauchschieber geöffnet hält. Der am Pechablaßstutzen befindliche Hahn ist so eingerichtet, daß derselbe von vorn ohne Herausziehen des Kükens durchstoßen werden kann. Meistens hat sich der Pechablaßstutzen durch Schmutzteile oder verkokte Massen zugesetzt, so daß nach Öffnung des Hahnes kein Pech ausfließt und muß man in diesem Falle dem Übel durch Einstoßen eines eisernen Stabes zu begegnen suchen. Dieses gelingt meist ohne Schwierigkeit, und das Pech ergießt sich dann sehr schnell in das am Fuße der Teerblase angebrachte Pechabkühlreservoir. Dasselbe wird durch einen schmiedeeisernen Kasten gebildet, welcher bei einer 3000-Literblase ungefähr 2 m lang, 1 m breit und 400 bis 500 mm tief ist. In diesem Kasten bildet das abgelassene Pech eine ziemlich flache Schicht, welche sehr schnell erkaltet und infolge der dünnen Schichtung auch leicht herausgeschlagen werden kann. Um jede Entzündungsgefahr zu vermeiden, pflegt man das Reservoir mit einem Deckel abzudecken und nur eine geeignete Pecheinflußöffnung frei zu lassen. Nach der Abkühlung wird dann der Deckel ent-

fernt und das ausgeschlagene Pech in die Versandgefäße gefüllt. Häufig verwendet man auch an Stelle eines einzigen Pechbehälters in der Mitte durchschnittene Petroleumbarrels und benutzt die so erhaltenen Faßhälften direkt zum Einfüllen des Peches. Dasselbe erstarrt darin und bilden diese Halbfässer dann sofort die Versandgefäße, welche nur noch durch geeignete Deckel zu verschließen sind.

Die Abtriebs-Dauer der Destillation des Teeres ist sehr verschieden und hängt natürlich von dem damit beabsichtigten Zweck ab. Kommt es nur darauf an, Holzteerpech zu gewinnen, so treibt man natürlich sehr schnell, wogegen man einen langsameren Gang der Operation vorzieht, wenn auf die Destillate mehr Rücksicht zu nehmen ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß eine Destillation nicht länger wie 24 Stunden inkl. Befüllen in Anspruch nimmt und zwar ist bei einem Kohleverbrauch von ungefähr 20 % im Mittel auf folgende Ausbeute zu rechnen:

1) saures Wasser ca. 20 %, entsprechend = ca. 3 kg essigsaurem Kalk und ca. 0,6 kg Holzgeist,
2) leichtes Teeröl, spez. Gewicht 0,97 ca. 5,1 %,
3) schweres Teeröl, spez. Gewicht 1,04 ca. 12 %,
4) Holzteerpech ca. 61 %.

Die meisten Holzdestillationen begnügen sich mit dieser Art der Teerdestillation und suchen, so gut es geht, die leichten wie die schweren Öle zu verwerten und ebenso das rückständige Pech, welches noch am leichtesten in den Konsum gebracht werden kann.

In früheren Zeiten, als die Petroleumindustrie, die Steinkohlenteerdestillation und ebenso die Braunkohlendestillation noch nicht solche Unmengen von Leuchtmaterialien dem Markte zuführten, waren die entsprechend gereinigten leichten Öle des Holzteers vielfach als Beleuchtungsmaterial in Gebrauch. Dieses hat sich jedoch total geändert, und es dürfte wohl heute kaum möglich sein, Holzteeröle für diesen Zweck konkurrieren zu lassen Für die schweren Teeröle des Buchenteers ist in den meisten Fällen Verwendung vorhanden, weil dieselben als Rohmaterial für die Herstellung von Kreosot dienen, welches seit langen Jahren schon in der Medizin zur Bekämpfung der Tuberkulose benutzt wird, und gerade in neuester Zeit haben sich Kreosot und vor allen Dingen die aus Kreosot erhaltenen Guajakol-Präparate einen festen Platz im Arzneischatz gesichert. Gewöhnlich begnügen sich die Holzdestillationen mit dem Verkauf von kreosotreichen Schwerölen, und nur selten wird die Destillation bis zur Isolierung eines Rohkreosots durchgeführt.

Rohkreosotgewinnung. Die Aufarbeitung der schweren Teeröle bis zur Erlangung des Rohkreosots ist eine relativ einfache. Der Vollständigkeit halber sind die zur Vornahme dieser Operationen erforderlichen Apparate mit in das auf Seite 106 gegebene Bild (Fig. 16) einer Teerdestillation auf-

genommen. Das bei der Teerdestillation erhaltene rohe Kreosotöl wird direkt vom Kühler aus in ein besonderes Reservoir geleitet und von hier aus in einen mechanisch angetriebenen Mischapparat mittels Pumpe oder Injektor eingeführt. Dieser Mischapparat besteht aus einem cylinderförmigen Oberteil und einem trichterförmig zulaufenden Unterteil. Der Apparat (Fig. 11 und 13) ist geschlossen, und es befindet sich in demselben ein Rührwerk, welches nach Art einer Schiffschraube sich nicht mischende Flüssigkeiten emulsionsartig durcheinander rührt. In diesem sogenannten Agitator wird das Schweröl mit Natronlauge von 10—15 % innig durchmischt, meistens unter Erwärmen, zu welchem Zwecke im Apparat eine Heizschlange eingelegt ist. Das Kreosot und ebenso alle vorhandenen Phenole gehen in die Natronlauge über, wogegen die nicht in Natronlauge löslichen Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche zur Abscheidung gelangen. Das Mischprodukt wird behufs scharfer Trennung einige Zeit der Ruhe überlassen und alsdann die oben aufschwimmenden Kohlenwasserstoffe durch in verschiedener Höhe angebrachte Hähne abgetrennt und dem Ölsammelreservoir zugeführt. In der im Apparat verbleibenden alkalischen Kreosotlösung sind aber außer den gelösten phenolartigen Körpern noch andere Produkte in Suspension, welche dadurch entfernt werden, daß man in die alkalische Lösung einen Dampfstrom einführt, um die nicht an Alkali gebundenen und flüchtigen Kohlenwasserstoffe abzutreiben. Man bläst solange Dampf ein, bis eine Probe des Destillates fast wasserhell erscheint. Die so von Kohlenwasserstoffen befreite alkalische Kreosotlösung ist nun behufs Isolierung des Rohkreosots mit Säure zu zersetzen. Hierfür kommen zunächst Salz- und Schwefelsäure in Betracht, aber es gelingt auch, die alkalische Kreosotlösung mit Hilfe von Kohlensäure zu zersetzen, indem man letztere unten in eine Kolonne einführt, welche von der Kreosotlauge von oben nach unten durchflossen wird. Als Kohlensäure-Quellen benutzt man für diesen Zweck die Rauchgase. Im unteren Teil der Kolonne wird das Rohkreosot und die gebildete Sodalösung kontinuierlich abgetrennt und dann die Sodalösung durch Behandeln mit Ätzkalk in bekannter Weise wieder kaustisch gemacht. Figur 17 zeigt eine solche Anordnung. Selbstverständlich ist diese Form der Zersetzung alkalischer Kreosotlaugen nur lohnend, wenn es sich um größere Mengen handelt. Normal ist dies nicht der Fall, und benutzt man deshalb zur Zersetzung der Laugen Salz- oder Schwefelsäure, welche in entsprechender Verdünnung in die Kreosotlauge eingelassen wird. Das Rohkreosot scheidet sich auf der Oberfläche ab und nach erfolgter Klärung wird die Salzlösung durch entsprechende Ablaßvorrichtungen entfernt.

Rein-Kreosot und Guajacol. Das so erhaltene Kreosot stellt natürlich nur ein Rohprodukt dar, welches aber gern von den eigentlichen Kreosotfabriken gekauft wird. Die Isolierung des Reinkreosots, wie es für pharmaceutische Zwecke gebraucht wird und ebenso die Isolierung des

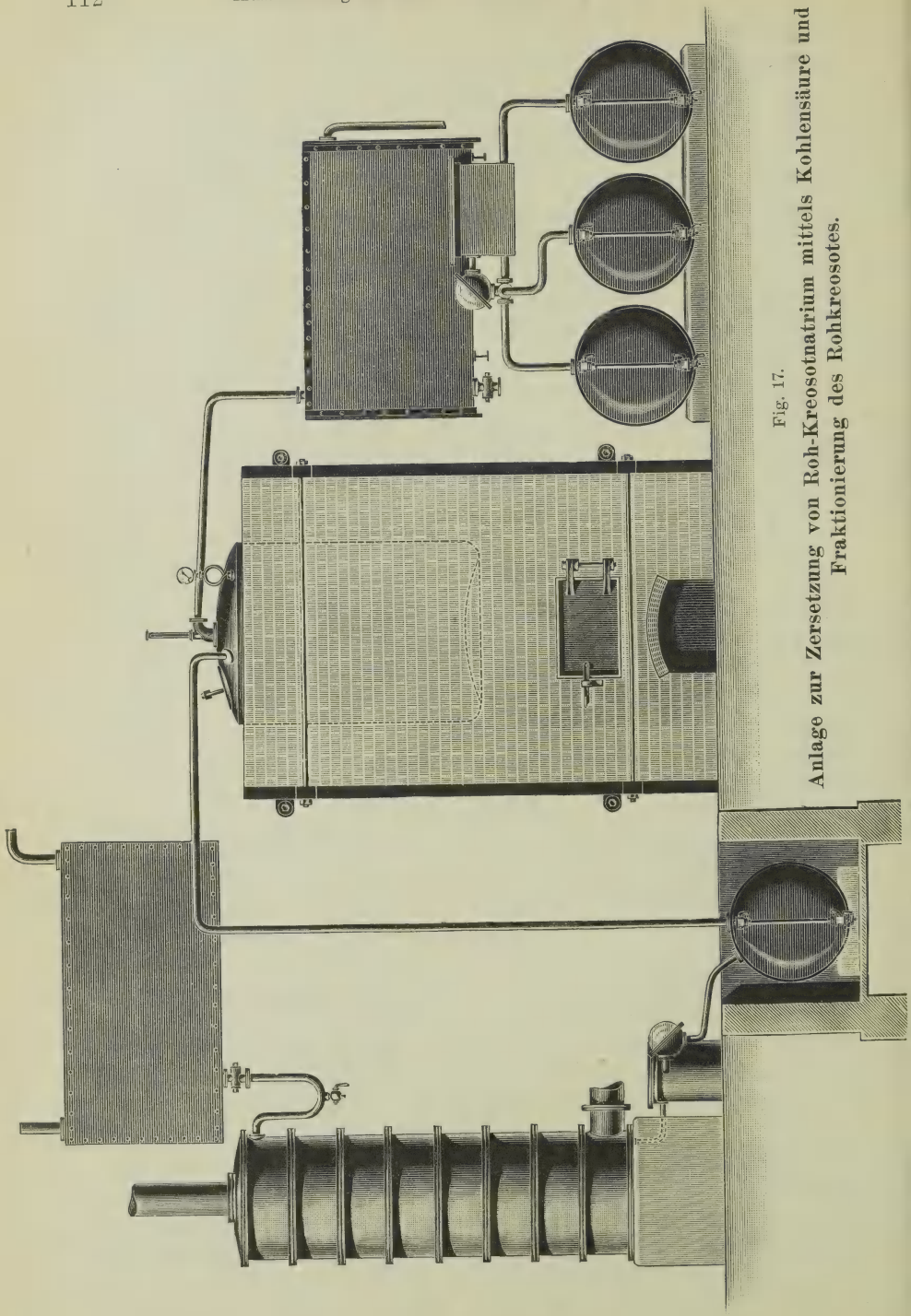


Fig. 17.

Anlage zur Zersetzung von Roh-Kreosotnatrium mittels Kohlensäure und Fraktionierung des Rohkreosotes.

Guajakols, sowie die Darstellung von besonders wirksamen Verbindungen von Guajakol und Kreosot fällt nicht in den Rahmen einer Holzdestillation, sondern bildet die Aufgabe von Präparatenfabriken. Der Weg, welchen das auf eben beschriebene Weise erhaltene Rohkreosot bis zur Erlangung von Reinkreosot bez. Reinguajakol durchmachen muß, ist ein ziemlich langwieriger und besteht in einer Reihe von Fraktionier- und Extraktionsarbeiten. Die hierzu erforderlichen Apparate sind ähnlich denen, welche für die erste Auslaugung des Kreosots beschrieben wurden. Zur Durchführung der Fraktionierung werden meist starkwandige kupferne Blasen mit Kolonnen verwandt und finden für die ersten Operationen Kupferkühler, für die letzte Operation dagegen Silberkühler Verwendung.

Leichte Öle. Die bei der Teerdestillation erhaltenen leichten Öle werden, wie vorher ausgeführt wurde, meistens im rohen Zustande verwertet; seltener werden sie einer reinigenden Operation unterworfen, um sie in mildriechender und in möglichst wasserheller Qualität zu erhalten. Diese Reinigungsoperationen bestehen in der Behandlung der Öle mit Alkalien und Säuren und werden in demselben Apparat vorgenommen, in welchem die Auslaugung des Kreosots aus den Schwerölen durch Natronlauge erfolgte. Das in die Agitatoren eingeführte Leichtöl wird mit soviel Natronlauge gemischt, bis beim Durchschütteln des abgeschiedenen Öles mittels Natronlauge eine Volumzunahme der letzteren nicht mehr stattfindet. Es sind dann alle vorhandenen phenolartigen Teerprodukte entfernt und auch die vorhandenen Aldehyde verharzt, wodurch die Natronlauge eine schwarzbraune Färbung angenommen hat. Nachdem keine weitere Einwirkung der Natronlauge mehr zu beobachten ist, wird der Prozeß unterbrochen und der Agitatorinhalt der Ruhe überlassen. Dabei scheidet sich die dickflüssig gewordene, schwarze Lauge in dem trichterförmigen Teil des Apparates ab und kann fast quantitativ vom überstehenden Öl abgetrennt werden. Das so von Lauge befreite Öl wird nun von den letzten Laugeresten durch Waschen mit Wasser befreit und alsdann das sich unten ansammelnde Wasser auf gleiche Weise wie vorher die Lauge entfernt. Dieser Waschung mit Wasser folgt nun die Behandlung der Öle mittels konzentrierter Schwefelsäure, wozu gewöhnlich 3 — 5 % erforderlich sind. Da die Schwefelsäure nur eine energische Wirkung ausüben kann, wenn sie in konzentrierter Form wirkt, so müßte das Öl vor Einwirkung der Schwefelsäure vollständig wasserfrei sein. Dieses ist aber infolge des vorhergegangenen Waschprozesses nicht der Fall, und operiert man deshalb in der Weise, daß man nicht die gesamte Schwefelsäuremenge auf einmal zugibt, sondern erst einen kleinen Teil, welcher dem wässerigen Öl die Hauptmenge des Wassers entzieht und mit zur Abscheidung bringt. Man entfernt nun die schwache Säure und setzt die Hauptmenge der Schwefelsäure zu, meistens unter geringer Anwärmung des Agitatorinhaltes. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure tritt eine sich häufig

bis zur Bildung von schwefliger Säure steigernde intensive Reaktion ein, durch welche, ganz analog dem Prozeß der Petroleumwäsche, eine Reinigung der Öle unter Bildung von Säureharz erzielt wird Diese Reinigung gibt sich durch besseren Geruch und vor allen Dingen durch die Farbe der Öle deutlich zu erkennen. Nach erfolgter Einwirkung überläßt man das Produkt wieder der Ruhe und trennt dann das unten abgeschiedene Säureharz vom Öle ab. Die letzten Säurereste werden durch Waschen mit Wasser und nochmaliges Nachwaschen mit wenig Natronlauge entfernt, damit keine Reste von Säure resp. Säureharz in dem Öl verbleiben. Das so gereinigte Rohöl wird alsdann der fraktionierten Destillation unterworfen, welche Operation zeitweilig in dem zur Rektifikation des Rohholzgeistes dienenden Kolonnen-Apparat ausgeführt werden kann. Man trennt erst durch Anwendung von indirektem Dampf die bis zu 130 — 140° übergehenden Anteile ab und benutzt dann direkten Dampf, um die höher siedenden Öle überzutreiben. Diese letzten Destillatpartien werden mechanisch von der Hauptmenge des Wassers befreit und dann meistens durch Zusatz von Kochsalz äußerlich entwässert. Zur bequemen Einfüllung der Natronlauge und der Schwefelsäure in den Agitator sind über demselben (siehe Abbildung 16) Vorratsgefäße angebracht, welche evakuiert werden können, um dann durch entsprechende Leitungen die Natronlauge bez. Schwefelsäure direkt aus den Versandgefäßen (Glasballons bez. Eisenfässer) einzusaugen. Die Vorratsgefäße tragen außerdem eine Skala, um die jeweilig gebrauchten Mengen bequem abmessen zu können.

B. Aufarbeitung des holzessigsauren Kalkes.

Wie bereits früher erörtert worden ist, befassen sich die Holzverkohlungen kleineren und mittleren Umfanges meistens nicht mit der Weiterverarbeitung des gewonnenen holzessigsauren Kalkes und Holzgeistes, weil bei der heutigen Marktlage und den gedrückten Preisen der daraus erzielten Reinprodukte die Verarbeitung kleiner Mengen nicht lohnt. Andererseits sind die Holzverkohlungen nicht in der Lage, vom holzessigsauren Kalk resp. vom Holzgeist unbeschränkte Mengen zu produzieren, da die Mengen des zu verarbeitenden Holzes durchaus abhängig sind von der lokalen Absatzfähigkeit der Holzkohle. Dieselbe kann, wie schon an anderer Stelle wiederholt erörtert worden ist, nicht allzuweit transportiert werden, weil durch längeren Transport die Qualität der Kohle sehr leidet. Holzverkohlungsanlagen können also naturgemäß nur soviel Holz verkohlen, als lokaler Absatz für die Holzkohle zu normalen Preisen möglich ist, und deshalb sind aus den eben angeführten Gründen die Produktionsmengen der genannten Produkte beschränkt.

1. Darstellung von Essigsäure.

Es hat sich nun mit der Zeit und der Entwickelung der Essigsäure-Industrie der Usus herausgebildet, daß Holzverkohlungen kleineren und mittleren Umfanges ihre Produkte besonderen Raffinier-Anstalten zugehen lassen. In früheren Zeiten, als die Essigsäure noch ein weniger begehrtes, aber gut bezahltes Produkt war, beschäftigten sich allerdings die meisten Holzverkohler auch noch mit der Fabrikation von Essigsäure und fanden bei den damaligen hohen Preisen (siehe die Preisstatistik in der Einleitung) eine lohnende Beschäftigung. Man ging in dieser Zeit nicht vom essigsauren Kalk aus, sondern verwandelte diesen auf einem mehr oder weniger umständlichen Wege in essigsaures Natron, oder führte den Holzessig direkt in dieses über, entwässerte dasselbe und stellte dann aus dem entwässerten reinen Salz durch Zersetzen mit Schwefelsäure die reine Essigsäure her.

Wenn wir von den veralteten Methoden der Essigsäure-Herstellung absehen, so war dieses lange Zeit der einzige Weg, um eine hochprozentige Essigsäure zu erhalten. Essigsäure von 50 % und darunter wurde auch schon in früheren Zeiten durch Zersetzung von essigsaurem Kalk mit Salzsäure hergestellt. Aber alle diese Säuren, sobald sie nicht aus reinem essigsaurem Natron und reiner Schwefelsäure gewonnen wurden, waren keineswegs rein, so daß gar nicht daran gedacht werden konnte dieselben in entsprechender Verdünnung, des empyreumatischen Geschmacks wegen, als Speiseessig zu benutzen. Erst die Fortschritte einer anderen Industrie, nämlich der Spiritus-Industrie, gaben Veranlassung, die in diesem Industriezweig mit größtem Vorteil ausprobierten Kolonnenapparate unter Anwendung besonderer Spezialkonstruktionen, auch den Essigsäure-Betrieben zugängig zu machen, und die Versuche, welche wohl erst Anfang der 70er Jahre mit den Kolonnen-Apparaten gemacht wurden, ergaben durch einfache Rektifikation der aus dem essigsauren Kalk gewonnenen Rohsäure eine hochprozentige, absolut chemisch reine und billige Essigsäure. Erst von diesem Zeitpunkt an können wir die Entwickelung der Essigsäure-Industrie beobachten. Es gelang für die Essigsäure einen ungemein vielfältigen Absatz zu schaffen und der hartnäckige Kampf, welchen die Gärungs-Essig-Fabriken gegen den gefürchteten „Holzessig“ führen, spricht am besten für die grosse Ausbreitung, welcher sich die aus Holzessig gewonnene chemisch-reine Essigsäure in entsprechender Verdünnung für Speisezwecke zu erfreuen hat.

Essigsäure aus essigsaurem Natron. Wie schon oben ausgeführt wurde, gibt es momentan zwei Methoden, um Essigsäure herzustellen. Die ältere Methode, welche nur noch selten ausgeführt wird und deshalb kaum in Betracht kommt, besteht in der Zersetzung des chemisch reinen essigsauren Natrons. Dasselbe wird in

der Weise gewonnen, daß man die Holzessigdämpfe beim Abtrieb des Dreiblasensystems nicht von Kalkmilch, sondern von Sodalösung absorbieren läßt. Dadurch entsteht eine Lösung von rohem essigsaurem Natron, welches aus der Lauge durch Verdampfung und Kristallisation erhalten wird. Das so gewonnene Produkt — durch Umkristallisieren gereinigt — war in früheren Jahren unter dem Namen „Rotsalz" im Handel und enthielt außer geringen teerigen Beimengungen die im Holzessig mit enthaltenen Homologen der Essigsäure, also vor allen Dingen Propion- und Buttersäure. Da eine Essigsäure, welche diese Säuren enthält, als chemisch reine Essigsäure nicht zu gebrauchen ist, so mußten dieselben vor der Zersetzung des essigsauren Natrons entfernt werden. Dazu wurde das „Rotsalz" in seinem Kristallwasser geschmolzen und die Schmelzung fortgesetzt, bis das Produkt vollständig wasserfrei war. Schon vor der Schmelztemperatur des wasserfreien, essigsauren Natrons tritt Zersetzung des buttersauren bezw. propionsauren Natrons ein, und hat man es auf diese Weise in der Hand durch fraktionierte Kristallisation mit darauf wiederholtem Schmelzprozeß die Essigsäurehomologen zu entfernen, so daß dann aus dem resultierenden reinen Salz chemisch reine Essigsäure durch einfache Destillation mit Schwefelsäure hergestellt werden kann.

Essigsäure aus holzessigsaurem Kalk. Nachdem nun in der heutigen Zeit das essigsaure Natron zumeist durch Absättigung von schwacher Vorlaufsessigsäure mit Soda, siehe Seite 144, hergestellt wird, ist es wohl ohne weiteres einleuchtend, daß dieses Material ein Rohprodukt für Essigsäurefabrikation nicht mehr vorstellen kann, und alle im Handel befindliche Essigsäure wird heute aus dem essigsauren Kalk, wie dieser von den Holzverkohlungen mit einem Gehalte von 80 bis 82 % Calciumacetat in den Handel gebracht wird, gewonnen.

Wie wir bereits gesehen haben, ist dieses Produkt ungefähr folgendermaßen zusammengesetzt:

In 100 kg grauem, holzessigsaurem Kalk von 80 bis 84 % sind enthalten:

ca. 84 % Calciumacetat incl. Calciumpropionat und Calciumbutyrat
„ 10 % Wasser und
„ 6 % Fremdbestandteile,

unter denen Teerreste und andere empyreumatische Stoffe eine Hauptrolle spielen, wie dieses schon der Geruch des Produktes anzeigt.

Um aus diesem Präparat die Essigsäure zu gewinnen, gibt es zwei Verfahren:

1. Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Salzsäure.
2. Zersetzung des essigsauren Kalkes mit konzentrierter Schwefelsäure.

Beide Methoden sind in voller Anwendung, und richtet sich die Wahl derselben ganz nach der Qualität von Essigsäure, welche man produzieren will. Man unterscheidet in der Hauptsache folgende Essigsäurequalitäten:

1. technische Säure mit einem Essigsäuregehalt bis zu 50 %;
2. hochprozentige Essigsäure für technische Zwecke mit einem Essigsäuregehalt von 80 bis 100 %;
3. chemisch reine Essigsäure von 80 % für Speisezwecke, vollständig metall- und empyreumafrei.
4. chemisch reine Essigsäure von 96 bis 100 %, sogenannter Eisessig, ebenfalls metall- und empyreumafrei.

Handelt es sich darum, lediglich technische Essigsäure zu produzieren, so kann eventuell dem Salzsäureverfahren der Vorzug zu geben sein, weil dasselbe billiger ist, als das Schwefelsäureverfahren, bei welchem stets mehr oder weniger mechanische Kräfte beansprucht werden.

Salzsäureverfahren. Man unterscheidet zwei Arten der Ausführung des Salzsäureverfahrens und zwar das periodische und das kontinuierliche Verfahren, welch letzteres unter Patentschutz (D.R.P. No. 118 608, Kl. 12 r. Dr. Paul Boesneck in Glauchau i. S.) steht.

Das periodische Verfahren ist wohl die älteste Arbeitsmethode, um aus holzessigsaurem Kalk Essigsäure zu gewinnen. Es wird in der Weise ausgeführt, daß man den essigsauren Kalk mit der erforderlichen Salzsäuremenge zusammen mischt und das vollständig flüssige Reaktionsprodukt eine zeitlang der Ruhe überläßt. Als Mischgefäße benutzt man verbleite Holzbottiche oder gemauerte Gruben, welche zur leichten Einfüllung von Kalk und Säure in die Erde eingelassen und mit Holzrührwerk ausgestattet sind. Fig. 18 stellt einen solchen Apparat dar.

Für 100 kg essigsauren Kalk gebraucht man in der Regel mindestens 115 kg Salzsäure von 20 bis 21° Bé. Nachdem beide Produkte eingefüllt sind, rührt man durch, bis die Masse vollständig flüssig geworden ist, und überläßt dieselbe dann, wie bereits ausgeführt, der Ruhe. In diesem Gemisch, welches eine Mischung von Chlorcalciumlösung und Essigsäure darstellt, scheidet sich auf der Oberfläche eine Teerschicht ab, in welcher gleichzeitig vorhandene mechanische Verunreinigungen, wie Holzstücke, Stroh etc. enthalten sind. Diese Teerschicht wird von oben entfernt und dann die blanke Lauge, welche ca. 1,254 spez. Gewicht hat, in einen Destillierapparat eingesaugt. Derselbe besteht, wie Fig. 18 zeigt, aus einer kupfernen Blase, welche entsprechend der Beanspruchung durch die Säure genügend stark gebaut ist, und an welcher alle Lötungen mittels Hartlot ausgeführt sind. In der Blase selbst liegt eine Dampfschlange, welche die Wärmezufuhr besorgt. Die Blase ist durch ein genügend weites Übersteigrohr mit einem Kühler aus nahtlosem Kupferrohr verbunden, und steht der Aus-

lauf mit einem hölzernen Sammelreservoir in Verbindung, oder es kann auch die ausfließende Säure vom Auslauf aus direkt in Ballons abgelassen werden. Außer mit der Dampfschlange ist der Apparat noch mit einer Vorrichtung zum Einblasen von direktem Dampf ausgestattet. Die Befüllung der Blase geschieht in einfachster Weise durch Evakuieren derselben mittels eines Dampfstrahlgebläses, welches am besten am Kühlerauslauf angeschlossen ist. Nach dem Evakuieren öffnet man den Hahn des Einsaugrohres, welches in den oben genannten Zersetzungsbottich mündet. Die Lösung tritt sehr schnell in den Apparat ein, ohne daß man irgend welcher Pumpen bedürfte, welche für diese Operation infolge des schnellen Verschleißes wenig tauglich sind. Sind alle Lötungen der Blase durch Hartlot bewirkt, und dieselbe nach erfolgter Lötung durch Hämmern wieder gehärtet, so ist die Be-

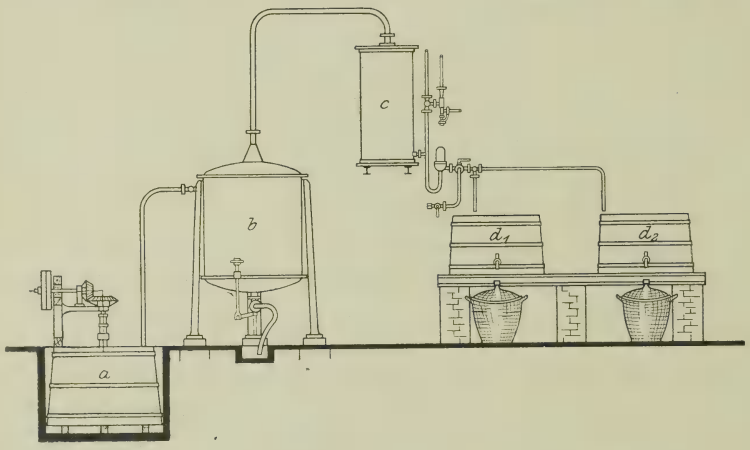


Fig. 18.

Herstellung von Essigsäure nach dem periodischen Salzsäure-Verfahren.

a Zersetzungsbottich, *b*, *c* Destillierapparat, *d*1—*d*2 Rohsäure-Reservoire.

triebsdauer eines solchen Apparates eine ziemlich lange. Von Einfluß auf die Haltbarkeit ist ferner die Beschaffenheit der Salzsäure, und hat es sich herausgestellt, daß vor allem ein Arsengehalt derselben sehr schnell zerstörend auf die Metallflächen einwirkt. Auch die Heizschlange besitzt genügende Haltbarkeit, falls der Bau derselben von in dieser Branche erfahrenen Kupferschmieden vollzogen ist. Schon kleine Fehler pflegen sich bei diesem, dem Säurefraß besonders ausgesetzten Apparatteil schnell zu rächen. Aber nicht nur Apparatfehler haben die manchmal ganz anormal schnelle Abnutzung eines solchen Apparates zur Folge, sondern auch die Qualität und Wandstärke des angewandten Kupfers, und es ist falsche Sparsamkeit, in dieser Beziehung zu geizen.

Die Größe der Blase hängt naturgemäß von der Höhe der Leistung ab, und empfiehlt es sich, nicht allzu große Blasen zu verwenden.

Nach Befüllung der Blase, und nachdem man den Luftausgleich durch Öffnen des Lufthahnes bewirkt hat, beginnt man mit der Beheizung durch die geschlossene Schlange, also durch indirekten Dampf. Von Anfang an läuft bereits eine wasserhelle oder höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigende Säure, von welcher man bequem und ohne jede Schwierigkeit ca. 50 % der Einlage abdestillieren kann. Am Ende der Operation gibt die stark konzentrierte Chlorcalciumlauge nur noch wenig ab, und es ist ratsam, nach dieser Zeit, also nach dem Abtrieb von ca. 50 % der Einlage direkten Dampf zu geben. Die mit direktem Dampf erhaltene Säure tritt trübe aus dem Apparat heraus, und werden alle unter 30 % Säure enthaltenden Fraktionen der nächsten Operation hinzugefügt. Die auf eben beschriebene Art erhaltene Säure ist für viele Zwecke schon brauchbar. Will man solche fast wasserhell und chlorfrei haben, so unterwirft man dieselbe einer zweiten Operation, nachdem man das Produkt vorher durch einen kleinen Überschuß von Kaliumpermanganat in einem Tongefäße oxydiert hat. Die dabei resultierende Säure pflegt dann für alle technischen Zwecke vollständig auszureichen.

Was nun die Ausbeuten anbelangt, so müßten der Theorie nach aus 100 kg essigsaurem Kalk von 82 % ca. 60 kg Essigsäure von 100 % resultieren. Diese Zahl wird man aber niemals erreichen, da die in der Blase zurückbleibende Chlorcalciumlauge gewisse Säuremengen stets zurückhält, deren Gewinnungskosten den Wert der erhaltenen Säure übersteigen würden.

Die mit Hilfe von Salzsäure erhaltene Essigsäure pflegt man, wie bereits ausgeführt, nicht weiter zu verarbeiten, sondern bringt dieselbe in der Konzentration, wie sie der Betrieb liefert, einfach in den Handel. Es ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, diese Säure, welche im Durchschnitt ca. 45 % Essigsäure enthalten wird, auf chemisch reine Säure von 80—100 % zu verarbeiten. Der Weg, der hierzu einzuschlagen wäre, ist ein sehr einfacher und besteht seiner Hauptsache nach aus einer Rektifikation, welche in einem Kolonnenapparat für Essigsäure vorzunehmen ist. Diese Apparate setzen sich, wie Fig. 19 zeigt, ganz analog jedem Rektifizierapparat, aus Blase, Kolonne, Kondensator und Kühler zusammen.

Trotz dieser äußerlich gleichen Form bedingt der Bau von Essigsäure-Rektifizier-Apparaten eine große Summe von Erfahrungen, welche sich sowohl auf die Konstruktion, als auch auf die mechanische Bearbeitung beziehen, und nicht minder wichtig ist die Auswahl des Baumaterials. Es steht fest, daß für diese Apparate Kupfer das einzig brauchbare Material ist, vorausgesetzt, daß dasselbe von guter Qualität und auch nach erfolgter Lötarbeit wiederum hart gehämmert worden ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, wird die Arbeit von geschulten Kupferschmieden ausgeführt, und ist in den Wandstärken nicht gespart, so befriedigt ein solcher Apparat in vollkommener Weise. Die Blase baut man walzen- oder cylinderförmig

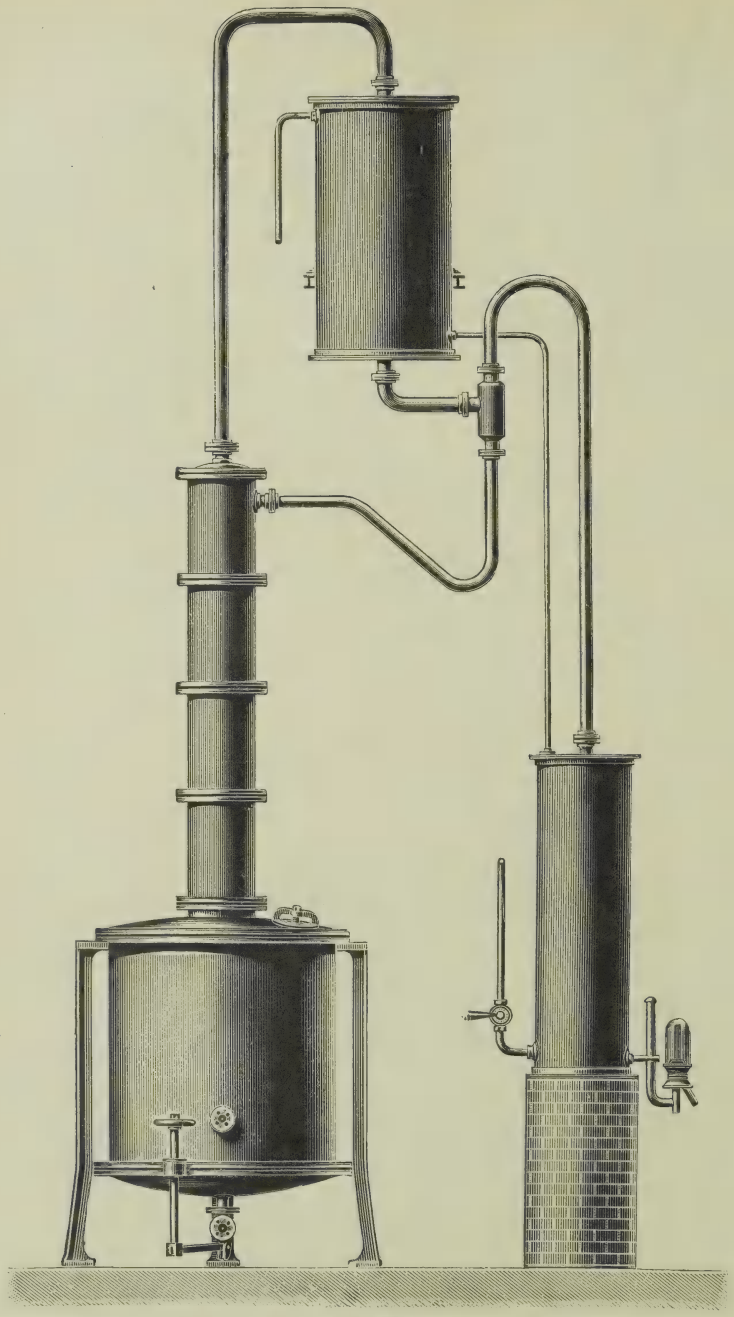


Fig. 19.

Kolonnenapparat zur Rektifikation von Essigsäure.

und vollzieht die Beheizung durch eine eingelegte Dampfschlange. Die Wandstärken der Blasen differieren zwischen 6 und 12 mm und als Blaseninhalt pflegt man nicht unter 3000 l zu nehmen.

Die Kolonne, welche im Längsschnitt durch die Figur 6, d schematisch dargestellt ist, wird ebenfalls in Kupfer ausgeführt, die Siebböden jedoch bestehen meistens aus Porzellan oder Ton. Dieselben sind mit der Kolonne nicht fest verbunden, sondern ruhen auf besonderen Trägern, welche als Cylinder innerhalb der Kolonne angebracht sind. Der Raum zwischen dem äußeren Kolonnenmantel und diesen Siebträgern wird mit Asbest ausgestopft, wodurch man jeden Säure-Angriff von den Kolonnenwänden abhält.

Kondensator und ebenso Kühler baut man in Schlangenform, da andere Ausführungen z. B. Röhrenkühler oder Zargenkühler nur geringe Haltbarkeit gezeigt haben.

Der Betrieb mit diesen Apparaten ist ein äußerst einfacher. Die zu rektifizierende Säure wird auf irgend eine Weise — am besten mittels Montejus — in die Blase gefüllt und nun kräftig angeheizt. Sobald die Dämpfe in die Kolonne einzutreten beginnen, mäßigt man den Dampf und wartet bei reduzierter Dampfzufuhr den Ausfluß der Säure aus dem unteren Kühler ab. Sobald die Säure erscheint, reguliert man die Dampfzufuhr zur Kolonne und die Wasserzufuhr zum Kondensator in der Weise, daß pro Stunde die der Leistung der Kolonne entsprechende Menge Säure austritt, welche anfangs nicht mehr wie 25 % Essigsäure zeigt. Der innere Vorgang im Rektifizier-Apparat ist bereits früher bei der Rektifikation des Holzgeistes auf Seite 50 näher beschrieben.

Vergleichen wir nun die Holzgeist- und Essigsäure-Rektifikation, so zeigen dieselben natürlich sehr markante Unterschiede, indem beim Holzgeist das wertvolle und hochprozentige Produkt zu Anfang und bei der Essigsäure am Ende der Operation erscheint, und ist dieses bei Vergegenwärtigung der physikalischen Konstanten einer Wasser-Holzgeist Mischung und einer Wasser-Essigsäure Mischung ohne weiteres erklärlich.

Je nachdem man nun beabsichtigt, Eisessig oder mehr 80 % ige Essigsäure zu erhalten, reguliert man den Wasserzufluss zum Kondensator. Je intensiver die Rückkühlung stattfindet, desto mehr schwachprozentige Säure wird anfangs erhalten, wodurch andererseits wiederum der Rückstand mit hochprozentiger Säure angereichert wird. Bewirkt man durch geringen Wasserzufluß einen geringeren Rücklauf, so erhält man zu Anfang schon relativ konzentriertere Säure, und es ergibt die Operation entsprechend weniger Eisessig. Gewöhnlich sucht man allerdings so viel wie möglich Eisessig vom Apparat zu bekommen. Es hat dies nicht nur seinen Grund in der höheren Bewertung dieses Artikels, sondern die Säure wird auch relativ reiner, denn solange Wasser zugegen ist, pflegen die Begleitprodukte der Essigsäure — nämlich Butter- und Propionsäure, Holzöle etc. teilweise

mit der Essigsäure überzugehen, und erst wenn das Wasser entfernt ist, die Säure also hochprozentig ausfließt, tritt eine scharfe Abtrennung dieser Begleitprodukte von der Essigsäure ein. Es ist dieses dieselbe Erscheinung, wie z. B. bei der Rektifikation von Fuselöl. Auch hierbei ist es erst möglich, das Fuselöl durch Rektifikation in seine Bestandteile zu zerlegen, wenn alles Wasser entfernt ist.

Um ein Beispiel über den Verlauf einer derartigen Rektifikation zu geben, mögen folgende Angaben dienen:

Bei einer Einlage von 45 Ballons Essigsäure, welche im Durchschnitt ungefähr 45 — 50 % Essigsäure enthielten, resultierten als Destillat ca. 30 Ballons einer schwachen Essigsäure, welche im Durchschnitt etwa 15 — 20 % Essigsäure enthielt, worauf noch ca. 13 Ballons einer Essigsäure von ca 95 % folgten.

Anfangs treibt man langsam ab, sobald aber Eisessig aus dem Apparat tritt, stellt man das Wasser zum Kondensator ab und kann die Destillation nun wesentlich beschleunigt zu Ende führen.

Will man mehr chemisch reine als technische Säure fabrizieren, so wird man nicht das Salzsäureverfahren, sondern das Schwefelsäure-Verfahren wählen, welches wir gleich besprechen werden. Bisher wurde das Salzsäureverfahren in der vorstehend beschriebenen Art ausgeführt. Einzelne Fabriken arbeiten mit Abweichungen, z. B. wird auf dem Abtriebsapparat eine Kolonne angebracht, um gleich beim ersten Abtrieb eine Zerlegung in schwächere und stärkere Säure herbeizuführen. Diese Arbeitsart hat sich aber nicht allgemein eingebürgert, wohl weil kein Vorteil damit zu erzielen war. In neuerer Zeit hat nun das periodische Salzsäure-Verfahren Konkurrenz durch ein kontinuierliches Verfahren bekommen, welches unter Patentschutz steht. (D. R. P. No. 118 608, Dr. Boessneck).

Die Ausführung dieses Verfahrens geschieht in der Weise, daß man den holzessigsauren Kalk in schon früher beschriebener Weise mit Salzsäure zerlegt und dann die essigsäurehaltige Chlorcalciumlösung kontinuierlich einem Abtriebsapparat zuführt, welcher seinem Prinzip nach ähnlich den bekannten Maischkolonnen der Spiritusfabriken gebaut ist. Der Apparat besteht aus einer Kolonne, in welcher sich eine Anzahl Böden befinden, und wird die vorgewärmte Säure dem obersten dieser Böden kontinuierlich zugeführt und fließt dann in der Kolonne von Boden zu Boden nach unten, auf diesem Wege durch besondere Heizvorrichtungen die Essigsäure dampfförmig abgebend. Dieselbe entweicht nach oben, gelangt in einen Kühler und wird von diesem kondensiert, während vom unteren Boden der Kolonne die abgetriebene Chlorcalciumlösung abgeführt wird.

Diese kontinuierliche Arbeitsmethode bietet gegenüber dem periodischen Betriebe natürlich Vorteile, welche in niedrigen Anlagekosten und geringem Arbeitslohn bestehen, also mit anderen Worten in niedrigen Betriebs-

kosten. Damit dürften jedoch nicht die Vorteile des kontinuierlichen Verfahrens erschöpft sein.

Das Boessneck'sche Verfahren wird in den Fällen rationell anzuwenden sein, in welchen größere Mengen technische Säure mit geringen Anlagekosten billigst zu produzieren sind. Die nach diesem Verfahren erhaltene Säure zeigt ebenfalls eine Konzentration von ca. 45—50 % und einen befriedigenden Reinheitsgrad. Dieselbe kann mit Hilfe von Kolonnenapparaten in der schon oben ausgeführten Weise auf hochprozentige Essigsäure verarbeitet werden, ob rationell, ist eine Frage der Praxis.

Schwefelsäureverfahren. Während bis in die 70 er Jahre das Salzsäureverfahren ausschließlich ausgeführt wurde, hat sich seit dieser Zeit in fast sämtlichen Essigsäure-Fabriken des In- und Auslandes das Schwefelsäureverfahren fast allgemein eingebürgert. Dasselbe unterscheidet sich vom Salzsäureverfahren nicht nur durch die Verwendung von Schwefelsäure anstatt Salzsäure, sondern auch die Arbeitsmethode und die Arbeitsresultate sind durchaus verschiedene. Während bei der Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Salzsäure Rührwerke überhaupt nicht erforderlich sind, weil das Produkt auch nach dem Abtrieb der Essigsäure flüssig bleibt, und dieselbe deshalb bis auf gewisse unvermeidliche Reste abgibt, sind zur Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Schwefelsäure sehr stark gebaute Rührwerke erforderlich, weil das Reaktionsprodukt nach erfolgter Umsetzung eine feste Masse bildet, welche die Essigsäure nur bei Anwendung von Rührwerken in befriedigendem Maße abgibt. Ein zweiter Unterschied liegt darin, daß bei der Salzsäurezersetzung Nebenreaktionen kaum auftreten, weil die Zersetzung infolge des Wassergehaltes der Salzsäure in Verdünnung vorgenommen wird. Beim Schwefelsäureverfahren dagegen wird die Zersetzung in konzentriertester Form beider Produkte durchgeführt.

Nun ist uns von früher bekannt, daß der essigsaure Kalk nicht unerhebliche Mengen Teer und Holzöle enthält. Schon die bei der Zersetzung eintretende erhebliche Reaktionswärme, welche im Anfangsstadium durch die auf den Zersetzungskessel einwirkende strahlende Wärme des Mauerwerkes noch gesteigert wird, gibt Veranlassung, daß gewisse Mengen dieser Kalkverunreinigungen eine Reduktion von Schwefelsäure herbeiführen, so daß schweflige Säure stets als Nebenprodukt auftritt, abgesehen von der Bildung anderer flüchtiger Verbindungen, welche zum Teil ins Destillat mit übergehen. Die nach dem Schwefelsäureverfahren unter Anwendung von direkter Feuerung erhaltene Rohsäure wird deshalb unter allen Umständen unreiner sein, als die aus dem Salzsäureverfahren erhaltene, bietet aber den Vorteil einer viel größeren Konzentration. Nehmen wir an, daß im holzessigsauren Kalk 10 % Wasser und 82 % Calciumacetat enthalten sind und in der handelsüblichen Schwefelsäure ca. 7 % Wasser, und rechnen wir ferner, daß zur Zersetzung von 100 kg essigsauren Kalkes mindestens 60 kg Schwefelsäure von 66° Bé. erforderlich

sind, und setzen wir eine Rohausbeute von 58 kg Essigsäure aus 100 kg holzessigsauren Kalk ein, so müßten unter Zuaddierung des aus dem holzessigsauren Kalk und der Schwefelsäure erhaltenen und mit überdestillierten Wassers in Summa 72 kg Rohessigsäure aus 100 kg holzessigsauren Kalk resultieren, also die gewonnene Säure

$$\frac{58 \times 100}{72} = 80\,\%\text{ig sein.}$$

Dieses wäre die höchst erreichbare Konzentration, wenn mit Schwefelsäure von 66° Bé. und nicht vorgetrocknetem Kalk mit 10 % Wassergehalt gearbeitet wird.

Arbeitet man nach dem gewöhnlichen Schwefelsäureverfahren, also ohne Anwendung von Luftleere und mit direktem Feuer, so wird man diese Konzentration nicht erreichen. Dieses hat seinen Grund darin, daß bei der durch das direkte Feuer bedingten, erhöhten Anfangstemperatur, welche durch die ständig auf den Zersetzungskessel einwirkende, nicht abzustellende strahlende Wärme des Mauerwerkes erhöht wird, schon ein Teil der Schwefelsäure durch vorhandene Teermengen reduziert wird, also dem Prozeß verloren geht. Man muß deshalb bei Ausübung dieses Verfahrens einen Überschuß von Schwefelsäure verwenden und zwar gewöhnlich 70 kg Schwefelsäure auf 100 kg essigsauren Kalk, damit man sicher ist, daß am Ende des Prozesses und der dann vorhandenen hohen Temperatur nicht etwa Acetonbildung aus unzersetzt gebliebenem Kalk eintritt. Die ins Destillat gelangenden Wassermengen werden also nicht nur durch den Mehrverbrauch an Schwefelsäure, sondern auch noch durch die Wassermengen erhöht, welche sich bei den Reduktionsreaktionen der Schwefelsäure bilden, und man kommt infolgedessen im Maximum nur auf eine Konzentration der Rohsäure von ca. 75 %.

Vorteile und Nachteile beider Verfahren. Vergleichen wir nun einmal, ehe wir auf die Details des Schwefelsäureverfahrens eingehen, die Vorteile und Nachteile der beiden Verfahren, so zeigt sich, daß das Salzsäureverfahren durch den Ausfall von Rührwerken, also Ersparnisse an Brennmaterial, durch Anwendung beliebig großer Chargen und durch den fast theoretischen Verbrauch an Säure rationeller arbeiten müßte, zumal bei Anwendung des kontinuierlichen Verfahrens. Dagegen erfordert das Schwefelsäureverfahren nicht unerhebliche Antriebskraft für die Rührwerke und außerdem sind die Chargengrößen ziemlich begrenzt, so daß im allgemeinen die Anlage nach diesem Verfahren teuerer zu stehen kommt. Auch ist es nicht möglich, genau mit der theoretischen Säuremenge auszukommen, sondern es muß stets ein, wenn auch geringer Überschuß an Schwefelsäure zur Verwendung kommen. Die Betriebskosten werden also zur Erzeugung der Rohsäure beim Schwefelsäureverfahren höhere sein. Alle diese Momente aber werden reichlich dadurch

wieder ausgeglichen, daß beim Schwefelsäureverfahren höhere Ausbeuten an Essigsäure resultieren. Wenngleich weiterhin das Salzsäureverfahren bei Erzeugung der Rohsäure sich anscheinend in Bezug auf die Betriebskosten im Vorteil befindet, so drehen sich diese Verhältnisse doch sofort, wenn wir auf die Weiterverarbeitung der nach beiden Verfahren erhaltenen Rohsäuren eingehen. Wir haben gesehen, daß das Salzsäureverfahren nur eine Säure von maximal 45—50 % Säuregehalt liefert, während das Schwefelsäureverfahren unter Innehaltung gewisser, weiter unten näher auszuführender Bedingungen, eine Rohsäure von 80 % ohne Schwierigkeit resultieren läßt. Der heutige Essigsäuremarkt legt nun für schwachprozentige Säure ungemein niedrige Preise an, wogegen die Preise für Eisessig resp. für 80 %ige reine Säure im Verhältnis viel bessere sind, und ist es eine feststehende Tatsache, daß die Rentabilität von Essigsäure-Fabriken in den meisten Fällen von dem mehr oder weniger großen Ausbringen an reiner Säure abhängt. Rektifiziert man nun die vom Salzsäureverfahren stammende Rohsäure, so wird, wie oben bereits ausgeführt, eine ganz erhebliche Menge niedrigprozentige, schwerer verwertbare und geringer bewertete Essigsäure erhalten. Wird dagegen eine 80 %ige Säure im gleichen Apparat dieser Operation unterworfen, so resultiert nur eine relativ geringe Menge technische Säure, während die Hauptmenge als hochprozentige Essigsäure resp. Eisessig resultiert.

Diese Momente zeigen, daß das Salzsäureverfahren nur dann rationell verwendbar ist, wenn es sich darum handelt, lediglich technische Säure zu produzieren, oder wo es gilt eine gegebene, billige Salzsäurequelle auszunutzen, so daß zur Herstellung von Eisessig resp. Speiseessig stets dem Schwefelsäureverfahren der Vorzug zu geben sein wird. Einen weiteren, nicht unerheblichen Übelstand bringt das Salzsäureverfahren durch die in ziemlichen Mengen restierenden Chlorcalciumlaugen mit sich. Eine Verwendung derselben — also im Zustand, wie sie aus dem Betrieb abfallen — wird nur in besonderen Ausnahmefällen (Kühlflüssigkeit für Eismaschinen etc.) und dann nur in geringen Mengen möglich sein. Die Textilindustrie kann solch unreine Laugen nicht verwenden, und ein Eindampfen und Calcinieren lohnt gleichfalls nicht, da ein viel reineres Chlorcalcium zu niederem Preise von anderen Industriezweigen geliefert wird.

Wenn man daher nicht die Konzession erhält, diese Laugen einem Flußlauf zuführen zu können, oder sonst keine Verwendung dafür zur Herstellung anderer Produkte hat, z. B. Chlorbaryum, so bilden diese Laugen ein das Salzsäureverfahren unter Umständen recht belastendes, unbequemes Abfallprodukt.

Auch das Schwefelsäureverfahren zeigt verschiedene Ausführungsmodifikationen. Die ältere Arbeitsweise, welche fast sämtliche Essigsäurefabriken noch heute anwenden, besteht darin, daß man den essigsauren Kalk in gußeisernen, mit Rührwerk ausgestatteten Kesseln unter allmählichem

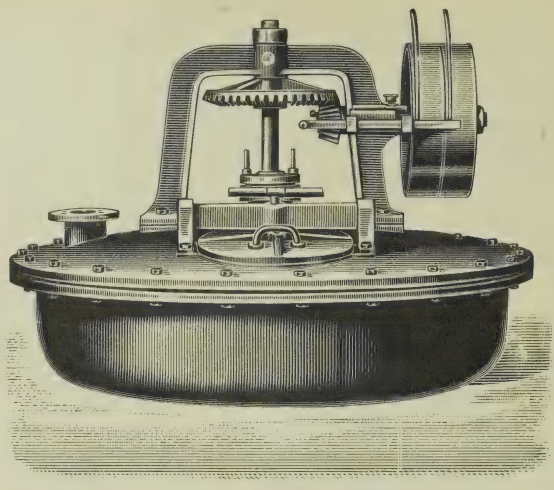


Fig. 20.

Gußeisernes Rührwerk zur Zersetzung von essigsaurem Kalk mit konz. Schwefelsäure.

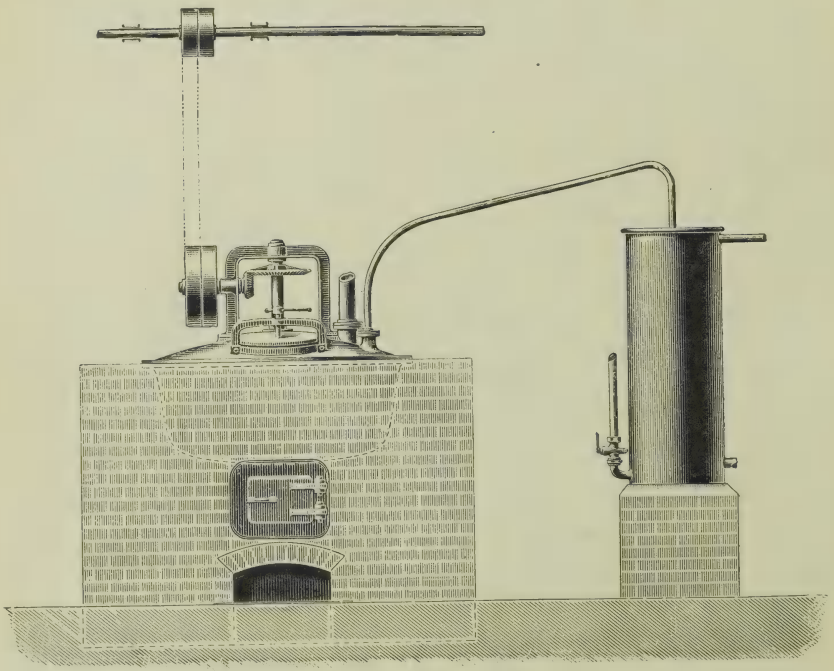


Fig. 21.

Gußeisernes Rührwerk (Fig. 20) eingemauert und mit Kühler verbunden.

Zufluß von Schwefelsäure zersetzt, wobei die Apparate durch direktes Feuer beheizt werden, siehe Fig. 20 und 21. Diese Betriebsart bedingt, aus oben schon angeführten Gründen, einen etwas größeren Schwefelsäureverbrauch und sind auch die einzelnen Chargen infolge der direkten Befeuerung an gewisse Grenzen gebunden.

Vacuumverfahren nach Dr. K. v. d. Linde. Diese Nachteile des Verfahrens sucht Dr. von d. Linde (D. R. P. No. 92 418) dadurch zu vermeiden, daß er die ganze Operation bei möglichst absoluter Luftleere vornehmen lässt. Dadurch wird es ermöglicht, die Essigsäure aus dem dicken Gipsbrei schon bei Temperaturen auszutreiben, welche die Anwendung von gespanntem Dampf zur Beheizung der Apparate zulassen. Durch die Innehaltung niederer Temperaturen während des Abtriebes und die Möglichkeit die durch die Reaktionswärme an sich hohe Anfangstemperatur durch Absperren der Dampfzufuhr zu mildern, werden sekundäre Zersetzungen der Schwefelsäure so gut wie vermieden, so daß mit geringeren Schwefelsäuremengen, welche der Theorie nahe kommen, gearbeitet werden kann. Auch lassen diese Apparate infolge der Beheizung mit Dampf sehr große Chargen zu, welche denjenigen beim Salzsäureverfahren fast gleichen.

Verfahren von Dr. E. A. Behrens. Während Dr. Linde das Vacuum zur Beseitigung der dem Schwefelsäureverfahren anhaftenden Übelstände heranzieht, schlägt Dr. Behrens einen ganz anderen, eigenartigen Weg ein, um denselben Zweck unter Vermeidung derKosten für Erzeugung des Vacuums zu erreichen. Das gleichfalls unter Patentschutz stehende Behrens'sche Verfahren (D. R. P. No. 121 199) besteht darin, daß der essigsaure Kalk in Essigsäure gelöst und erst nach erfolgter Lösung die Zersetzung mittels Schwefelsäure vorgenommen wird. Durch diese Verdünnung der ganzen Reaktionsmasse gelingt es, mit der theoretischen Menge Schwefelsäure die Zersetzung des essigsauren Kalkes zu bewirken, ohne daß dabei irgend welche Nebenreaktionen eintreten können. Aus dem Reaktionsprodukt, bestehend aus einem Gemenge von Essigsäure und Gips, dessen Hydratierung durch besondere einzuhaltende Bedingungen vermieden wird, wird dann die Essigsäure nach einer besonderen Methode abgeschieden.

Außer diesen drei oben genannten Hauptverfahren zur Herstellung von Essigsäure nach dem Schwefelsäureverfahren, gibt es noch eine ganze Anzahl zumeist patentierter Verfahren, welche aber meines Wissens nach nirgends in industrielle Anwendung gekommen sind. Dagegen haben die oben genannten drei Verfahren sich Eingang in die Praxis verschafft, und wenngleich die meisten Fabriken nach dem alten Schwefelsäureverfahren arbeiten, so gibt es doch auch eine Anzahl Fabriken des In- und Auslandes, welche sowohl mit dem Dr. v. d. Lindeschen, wie mit dem Behrensschen Verfahren arbeiten.

Ohne mit allen drei Verfahren praktisch gearbeitet zu haben, entzieht es sich natürlich der Beurteilung, welches Verfahren das geeignetste ist, aber es hat sich herausgestellt, daß bei Anlagen mittleren Umfanges dem alten Schwefelsäureverfahren der Vorzug zu geben ist, während bei großen Anlagen die vorher genannten patentierten Verfahren, speziell das sehr gut arbeitende Verfahren von Dr. K. v. d. Linde, der Rohsäuregewinnung Vorteile bieten.

Betrieb und Einrichtung einer Essigsäurefabrik. Sehen wir uns nun einmal die Betriebseinrichtung, siehe Fig. 22, einer Fabrik an, welche nach dem Schwefelsäureverfahren arbeitet. Die einzelnen Abteilungen, siehe Fig. 22, einer Essigsäurefabrik setzen sich aus folgenden Stationen zusammen:

1. die Rohsäurestation,
2. die Rektifizieranstalt für Rohsäure,
3. die Förderungseinrichtung für Schwefelsäure,
4. die Förderungseinrichtung für Essigsäure,
5. Misch- und Vorratsreservoire für Roh- und Reinsäure.

Zur Zersetzung des essigsauren Kalkes dienen gußeiserne Apparate mit Rührwerken, wie sie durch Fig. 20 dargestellt werden. Diese Apparate werden eingemauert und die einzelnen Öfen zu einem gemeinschaftlichen Ofen vereinigt. Was nun die Größe derselben anbelangt, so geht man nicht gern über eine Befüllung von 500 kg essigsauren Kalkes hinaus. Bei dieser Größe haben die Apparate bereits einen respektablen Durchmesser, und wird es bei noch größeren Füllungen schwierig, eine gleichmäßige Beheizung durch direktes Feuer zu erreichen. Auf dem Deckel der Apparate, deren Rührwerk mittels Riemen, Schnecke oder Kette angetrieben wird, befindet sich ein Mannloch, durch welches der essigsaure Kalk eingefüllt wird.

Zur Bewältigung einer täglichen Produktion von 5000 kg sind ungefähr drei solcher Rohapparate erforderlich. Über dem Zersetzungsraum befindet sich das Lager des holzessigsauren Kalkes. Derselbe kommt in Säcken von ca. 60—70 kg Inhalt in den Handel, und werden diese Säcke mittels Sackaufzuges in den oberhalb des Zersetzungsraumes befindlichen Lagerraum befördert und dort aufgestapelt. Über jedem Apparat befindet sich in der Decke des Lagerraumes eine Öffnung, in welche zur Befüllung der Apparate ein Holztrichter eingesetzt werden kann. Bei Inbetriebsetzung des Apparates wird derselbe angeheizt, bis der Deckel mit der Hand soeben noch befühlt werden kann. Alsdann setzt man den Schütttrichter auf, und unter dem Gang des Rührwerkes wird dann der Kalk eingefüllt. Nach erfolgter Chargierung verschließt man das Mannloch und beginnt mit dem Zulauf der Schwefelsäure. Die letztere befindet sich in einem verbleiten Gefäß oberhalb der Apparate und steht

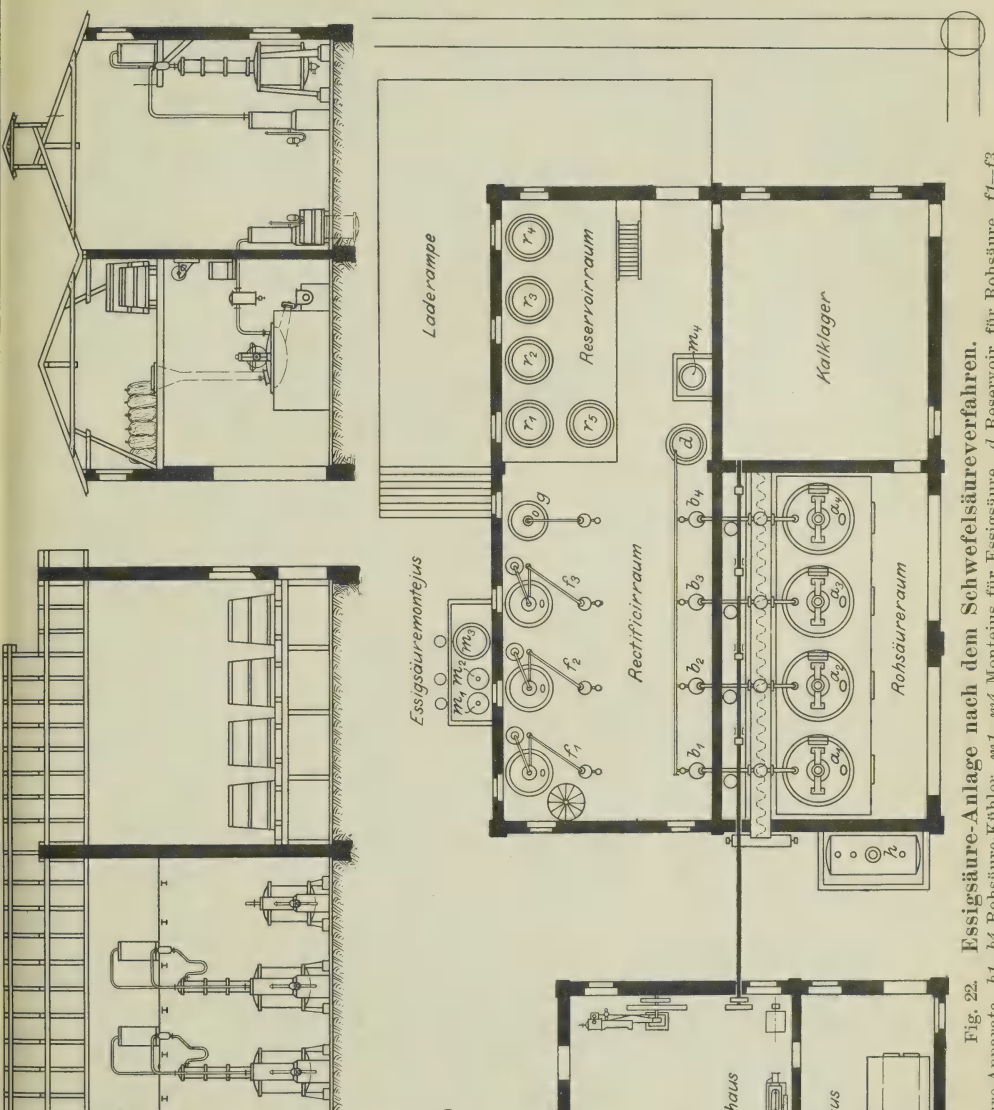


Fig. 22. **Essigsäure-Anlage nach dem Schwefelsäureverfahren.**
a1–a4 Rohsäure-Apparate, *b1–b4* Rohsäure-Kühler, *m1–m4* Montejus für Essigsäure, *d* Reservoir für Rohsäure, *f1–f3* Rektifizier-Apparate, *g* Feinsäure-Apparat, *h* Montejus für Schwefelsäure, *r1–r5* Reservoire für Halb- und Ganzfabrikate.

durch eine Leitung aus Bleirohr mit dem Zersetzungsapparate in Verbindung. Diese Meßkasten sind vorher mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure von einem höher stehenden Reservoir aus zu befüllen. Der Zufluß der Schwefelsäure darf nicht allzu hastig geschehen, weil sonst in der Masse Klumpenbildungen eintreten, welche häufig den Stillstand des Rührwerks verursachen. Schon kurze Zeit nach Beginn des Schwefelsäurezuflusses wird das vom Deckel des Apparates in den Kühler führende Übersteigrohr heiß, ein Zeichen, daß die Essigsäuredestillation im Gange ist. Man unterhält in dieser Periode nur ein ganz geringes Feuer, da die Reaktionswärme, unterstützt durch die im Mauerwerk aufgespeicherte Wärme, vollständig zum Austreiben der Essigsäure ausreicht resp. im Überfluß vorhanden ist.

Zwischen dem Kühler und dem Zersetzungsapparat sind Einrichtungen vorhanden (siehe Fig. 22), welche ein Übergehen von staubförmigen Kalk in den Kühler vermeiden lassen. Diese Apparate, Staubfänger genannt, müssen leicht zugänglich sein, damit man nach jeder Operation den angesammelten Holzkalkstaub entfernen kann. Übersteigrohr und Kühler sind aus genügend starkem Kupferrohr gebaut und wird als Kühlerkonstruktion fast ganz ausschließlich die Schlangenform benutzt. Am Ende des Kühlrohres ist ein T-Stück mit einem Syphonrohr angebracht. Die vom Kühler kondensierte Essigsäure fließt durch das Syphonrohr aus und wird in ein Sammelreservoir geleitet. Die bei der Operation entstehenden gasförmigen Anteile, welche hauptsächlich aus Schwefligsäure bestehen, werden vom T-Stück in eine für alle Apparate gemeinschaftliche Leitung geführt, welche mit dem Schornstein in Kommunikation steht. Durch diese Einrichtung wird das Austreten von schwefliger Säure während des Prozesses total verhindert. Die Syphonrohre der Kühlerausflüsse lassen die Säure aus einem Auslaufkörper (siehe Fig. 4) in eine gemeinschaftliche Sammelleitung eintreten. Man kann so die Art und Weise des Ausfließens der Rohsäure aus jedem Kühler beobachten und Schlüsse über den Gang der Operation ziehen.

Sobald alle Schwefelsäure eingelaufen ist, läßt die Säureentwickelung erheblich nach, und es muß durch Unterfeuern dafür Sorge getragen werden, daß der Ausfluß der Säure keine Unterbrechung erleidet.

Mit zunehmender Betriebszeit wird der Säureausfluß immer schwächer, und schließlich tritt die Säure nur noch tropfenweise aus, ein Zeichen, daß die Operation beendet ist. Man bedeckt nun das Feuer mit Asche, um es nach Entfernung derselben bei der nächsten Charge sofort wieder in Gang bringen zu können und beginnt dann mit der Entfernung des Destillationsrückstandes.

Pro 100 kg holzessigsauren Kalk pflegt man ca. 80 kg Rohsäure zu erhalten, welche 72 bis 75 % Essigsäure und einige Prozente schweflige Säure enthalten. Nach Abtrieb der Säure, wenn also die Übersteigrohre zu

erkalten beginnen, muß der hauptsächlich aus Gips, schwefligsaurem Kalk und Schwefelcalcium bestehende Rückstand aus dem Apparat entfernt werden. Um diese Operation auszuführen, gibt es zwei Wege:

1. direktes Ausschaufeln des Rückstandes durch das geöffnete Mannloch;
2. Entfernung des Rückstandes durch untere, am Apparat angebrachte Entleerungsstutzen.

Die letztere Einrichtung ist, weil dieselbe Handarbeit vermeidet, die rationellste, doch treten bei dieser Entfernungsart des Rückstandes manchmal Störungen durch Verstopfung dieses Entleerungsstutzens auf, sodaß man sich gezwungen sieht, ebenfalls zur oberen Entleerung mittels Handarbeit und Schaufeln zu greifen. Immerhin ist es zu empfehlen, einen derartigen Entleerungsstutzen an den Apparat anbringen zu lassen, weil derselbe doch in den weitaus meisten Fällen seine Schuldigkeit prompt tut und die mittels Handarbeit höchst unangenehme Arbeit des Aussackens des Rückstandes entschieden viel bequemer gestaltet. Es hängt die Funktion dieser Einrichtung natürlich mit praktischen Erfahrungen zusammen und bei guter, sachgemäßer Konstruktion derselben lassen sich die vorher erwähnten Nachteile recht gut vermeiden.

Der Rückstand ist für die Essigsäurefabriken ein wertloser Ballast und müssen Einrichtungen vorhanden sein, den Kalk bis zur Abfuhr aufzustapeln. Da der Kalk nach dem Abtrieb noch ziemlich heiß ist und die Essigsäure niemals quantitativ herausgetrieben werden kann, so hat derselbe einen scharfen Geruch, und empfiehlt es sich daher, wenn man Rücksicht auf die Nachbarschaft zu nehmen hat, das Erkalten in geschlossenen Räumen vorzunehmen.

Gleichgültig nun, ob man mit oberer oder unterer Entleerung arbeitet, so wird man längs der Apparate bez. längs der Entleerungsstelle eine mechanische Transportvorrichtung anbringen, um ohne Anwendung von Handarbeit den Rückstand schnell aus dem Apparatraume zu entfernen. Als solche Einrichtung (siehe Fig. 22) dient eine einfache Transportschnecke, welche in einer gußeisernen Rinne liegt. Behufs Vermeidung von Geruchsbelästigungen pflegt man diese Rinne lose abzudecken, um auch jederzeit Verstopfungen oder Festklemmungen der Schnecke beseitigen zu können. Die Schnecke mündet, wie schon vorher ausgeführt, entweder direkt auf eine Bühne, auf welcher der Kalk erkaltet, um dann abgefahren zu werden, oder er fällt in eiserne Wagen, in denen der Rückstand zur Abfuhrstelle transportiert wird.

Eine praktische Verwendung desselben ist bis jetzt noch nicht gefunden worden, meistens wird derselbe als Düngemittel benutzt.

Wir kehren nun zu der aus dem Prozeß erhaltenen Rohsäure zurück. Dieselbe stellt eine mehr oder wenger hell- bis dunkelbraune Flüssigkeit

dar, in welcher immer Reste von mitgerissenem Rückstand suspendiert sind. Außer 72—75 % Essigsäure enthält die Säure noch einige Prozente schweflige Säure, worauf bei der weiteren Verarbeitung Rücksicht zu nehmen ist. Die Rohessigsäure gelangt von der gemeinschaftlichen Leitung aus in ein Holzreservoir und wird von hier aus chargenweise in ein Montejus entleert, welches aus Kupfer besteht und die Säure abwechselnd nach zwei Reservoiren transportiert, die so aufgestellt sind, daß von denselben noch Gefälle nach den Blasen der Rektifizierapparate vorhanden ist. In diesen Reservoiren bleibt die Flüssigkeit einen Tag stehen, wobei sie sich zu einer völlig blanken Flüssigkeit abklärt.

Was nun die Förderungsvorrichtungen (siehe Fig. 22) für Schwefelsäure anbelangt, so sind dieselben in den verschiedenen Fabriken selten einheitlich, aber darin findet eine Übereinstimmung statt, daß für die Förderung der Schwefelsäure niemals Pumpen angewandt werden, sondern dieselbe entweder mittels komprimierter Luft oder durch Einsaugen bei vermindertem Luftdruck in ein geschlossenes Gefäß bewirkt wird. Die Schwefelsäure wird, wenn die Fabrik Gleisanschluß hat, stets im Kesselwagen bezogen. Bei einer täglichen Verarbeitung von 5000 kg Kalk sind pro Tag ca. 3500 kg Schwefelsäure erforderlich. Es müßte also jeden dritten Tag ein Waggon bezogen werden. Die Entleerung der in Waggons bezogenen Schwefelsäure geschieht meistens durch eigenes Gefälle in tiefer stehende, eiserne Reservoire. Dieselben sind geschlossen und dienen zu gleicher Zeit als Montejus. Oder man kann auch die Schwefelsäure aus den Waggons direkt mittels Luftdruck in ein Hochreservoir drücken, welches in diesem Falle aus mit Blei bekleidetem Holz gebaut sein kann. Diese Beförderungsart wendet man aber nicht gern an, da durch die Hochstellung die Gebäude erheblich belastet werden und auch beim Undichtwerden eines so großen Reservoirs viel Unannehmlichkeiten eintreten können. Man vermeidet deshalb, zu große Schwefelsäuremengen im Raume zu speichern und entleert den Waggon, wie schon zu Anfang ausgeführt, in ein druckfestes Tiefreservoir, von wo aus die Schwefelsäure in ein kleines Hochreservoir, welches den Tagesbedarf faßt, gedrückt wird. Dieses Schwefelsäure-Betriebsreservoir steht nun durch eine Bleileitung mit den über den Zersetzungsapparaten stehenden Meßgefäßen für Schwefelsäurezulauf in Verbindung.

Eine Schwierigkeit bietet bei derartigen Förderungseinrichtungen immer die Auswahl der Armatur. Bleikükenhähne sind für den Zweck nicht zu verwenden, da dieselben sich fortwährend deformieren und niemals dicht zu bekommen sind. Besser sind schon sog. Bleimembranventile, aber auch diese bedingen sehr häufig Störung dadurch, daß die Membranplatte durch die Säure zerfressen wird. Das richtigste Material wären Tonhähne, aber dieselben haben bereits bei geringen Durchgangsöffnungen schon sehr große Dimensionen, so daß es Schwierigkeit macht, solche groß dimensionierten

Hähne an Bleileitungen von viel geringerem Durchmesser anzuschließen. Am besten haben sich noch die oben genannten Membranbleiarmaturen bewährt. Es ist wohl überflüssig, zu bemerken, daß für alle Verbindungen nur homogen gelötetes Blei in Frage kommen kann, und daß diesen Lötstellen große Aufmerksamkeit zu schenken ist. Die weiter oben schon erwähnte Art und Weise der Schwefelsäureförderung, gekennzeichnet durch Einsaugen der Schwefelsäure in ein vorher evakuiertes Gefäß, wird sich vorteilhaft bei solchen Anlagen anwenden lassen, welche nach dem Lindeschen Vakuumverfahren arbeiten, wo also eine Zentrale für Luftverdünnung vorhanden ist. Es ist allerdings zu bedenken, daß mit Hilfe dieser Einrichtungen die Schwefelsäure höchstens auf 5 Meter gefördert werden kann, daß also das Hochreservoir höchstens 5 Meter über der Einsaugstelle stehen darf. Die Entfernung wird jedoch ausreichen, um noch zwischen diesem Reservoir und den Zersetzungsapparaten die Bleimeßgefäße einschalten zu können. Bei kleineren Essigsäurefabriken ist diese Art der Befüllung jedenfalls die handlichste, indem man über dem Zersetzungsraum ein geschlossenes Reservoir aus Ton oder Eisen aufstellt und dieses mittels eines Dampfstrahlgebläses evakuiert. Mit Hilfe dieses äußerst billigen Apparates gelingt es leicht, ein Vakuum von 650 mm zu erzeugen, und kann man mittels eines Saugrohres die Säure dann direkt aus den Ballons oder den Bezugfässern einsaugen.

Diese beiden Förderungsarten werden durch die schematische Fig. 23 vergegenwärtigt. Ganz kleine Anlagen begnügen sich wohl auch damit, die Ballons mit Hilfe eines Aufzuges hochzuziehen und in die Meßgefäße direkt zu entleeren. Diese Operation ist natürlich umständlich und gefährlich.

Wie wir oben gesehen haben, wird die aus den Kühlern ausfließende Rohsäure in eine gemeinschaftliche Sammelleitung geleitet, welche die Säure entweder direkt in ein Montejus führt, um in Hochreservoire gedrückt zu werden, oder man stellt Tiefreservoire auf, aus denen die evakuierten Rektifizier-Apparate dann durch Einsaugen befüllt werden.

Man stellt also entweder Tiefreservoire auf und läßt die Rohsäure abwechselnd in dieselben eintreten, oder man benutzt nur ein kleines Zwischenreservoir, befüllt hiervon periodisch ein Montejus, und drückt die Rohsäure alsdann in 2 hochstehende Reservoire. Als Baumaterial für diese Reservoire wählt man am besten Holz in genügender Dimension.

Zur Aufarbeitung der Rohsäure bedarf es einer ein- oder zweimaligen Rektifikation. Dieselbe wird in Kolonnenapparaten ausgeführt, welche im Prinzip den Spirituskolonnen-Apparaten ähnlich, aber entsprechend dem speziellen Zwecke durchaus anders ausgeführt sind. Ein solcher Apparat setzt sich, wie Fig. 19 zeigt, zusammen aus Blase, Kolonne, Kondensator und Kühler. Die Praxis hat ergeben, daß nur mit Blasen von größeren Inhalten — 3000 bis 5000 Liter — gute Rektifikationsresultate erzielt

werden können. Als Kondensator und Kühler dienen besondere Schlangenkonstruktionen. Es ist einleuchtend, daß bei einem solchen auf Metall äußerst lösend einwirkenden Körper, wie Essigsäure, die Materialfrage eine ungemein wichtige Rolle spielt, und bei fast keinen Apparaten ist so viel hin- und herprobiert worden, wie gerade bei Essigsäure-Rektifizierapparaten. Bekanntlich stellt das Kupfer eins von denjenigen Metallen dar, welche bei Luftabschluß organischen Säuren gegenüber ziemlichen Widerstand zu leisten vermögen, und es ist deshalb begreiflich, daß man dieses als Baumaterial für die Konstruktion von Essigsäure-Rektifizierapparaten herangezogen hat. Wenn man sich aber nun die ziemlich großen Wandstärken vergegenwärtigt, welche bei diesen Apparaten anzuwenden

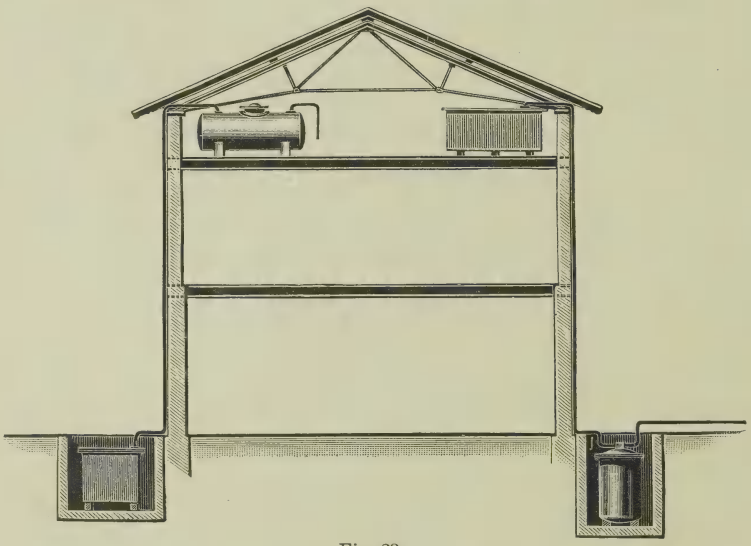


Fig. 23.

Schematische Darstellung der Schwefelsäureförderung durch Luftkompression oder Luftverdünnung.

sind, und außerdem die langen und mannigfachen Lötstellen betrachtet, so ist es wohl verständlich, daß nur bei äußerster Geschicklichkeit im Bau dieser Apparate befriedigende Resultate erzielt werden können. Aber nicht nur die Geschicklichkeit des betreffenden ausführenden Kupferschmiedes im Bau der Apparate, sondern auch die mehr oder weniger genügenden mechanichen Einrichtungen der betreffenden Werkstatt sind von erheblichem Einfluß auf die Haltbarkeit von kupfernen Rektifizierapparaten. Sind aber alle diese Momente vorhanden, also geschickte und geübte Kupferschmiede, neben modernen Einrichtungen, so bietet es durchaus keine Schwierigkeiten, recht haltbare und in jeder Beziehung durchaus befriedigende Essigsäure-Apparate aus Kupfer zu bauen.

Die Beheizung der Blase geschieht mittels gespannten Dampfes und genügen bereits 5 Atm. für den Betrieb. Die Dampfzufuhr geschah früher, als noch kleinere Apparate in Anwendung waren, meistens mittels Doppelboden, und auch jetzt findet man noch manchmal diese veraltete Einrichtung. Diese Art der Beheizung ist eine sehr betriebsunsichere, weil es nicht ausbleiben kann, daß der Innenboden durch die Säure allmählich schwächer wird. Da der Apparat von Anfang an nur für einen bestimmten Betriebsdruck gebaut worden ist, so kann es durch die ständige Schwächung des Innenbodens durch Säurefraß möglich werden, daß derselbe eines Tages dem Dampfdruck nicht mehr genügend Widerstand leistet und auseinander getrieben wird. Hierdurch werden bei Rektifizierapparaten die aus Porzellan bestehenden Siebe der Kolonne zertrümmert, und können natürlich auch allerhand andere Unglücksfälle entstehen. Man ist deshalb dazu übergegangen, für die Beheizung dieser Apparate fast ausschließlich Schlangensysteme zu verwenden, welche aus gezogenen Rohren gearbeitet werden, wobei die einzelnen Rohrlängen durch besondere Verbindungen, welche absolute Dichtigkeit bedingen, aneinander geschlossen sind.

Als Blasenablaß benutzt man keine Hähne und auch keine Ventile, weil dieselben schon nach kurzer Zeit zerstört oder unbrauchbar werden. Hierfür hat sich ein Konusverschluß am besten bewährt. Außer diesem Ablaßstutzen und dem Dampfein- und Ausgang vermeidet man jede unnötige Armatur an der Blase, weil solche nur zu Undichtigkeiten Veranlassung gibt. Es ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß der untere Boden ohne Demontage der übrigen Teile des Apparates abgenommen werden kann, um bei einer Schlangenundichtigkeit die Schlange leicht herausnehmen und die Reparatur leicht ausführen zu können.

Der Blasendeckel trägt nur ein Mannloch und in der Mitte den Halsansatz für die Kolonne. Dieselbe wird ebenfalls aus hartgelöteten Kupferzargen zusammengestellt, und ist das Innere derselben mit Porzellansieben ausgestattet, welche auf besonderen Kupferträgern ruhen. Diese Kupferträger sind beiderseitig offene Cylinder, welche mit dem Kolonnenmantel konzentrisch gestellt sind. Der unterste Träger ruht auf einem eingesetzten Kupferring, und kommt alsdann auf diesem das erste Porzellansieb zu liegen. Es folgt dann ein zweiter Kupferring, und so setzt sich die Füllung fort, bis die erforderliche Anzahl von Sieben vorhanden ist.

Um nun die Kolonne gegen Säurefraß zu schützen, füllt man den zwischen Kolonnenwandung und Siebträgern entstehenden Raum mittels Asbest aus, wodurch der Kolonne eine äußerst lange Haltbarkeit gegeben wird. An Stelle von kupfernen Trägern und Porzellansieben kann man auch Tonträger und Tonsiebe verwenden, jedoch stellen sich diese nur wenig billiger, wie Porzellan, und bringen meistens den Übelstand mit sich, daß sie nicht so korrekt gearbeitet sind, wie Porzellansiebe, wodurch

beim Rektifizieren leicht Unregelmäßigkeiten entstehen. Das Bild, welches die Füllung einer solchen Kolonne gibt, wird durch das Schema Fig. 6, d dargestellt.

Die Kolonne steht mit dem Kondensator in Verbindung, welcher aus einer Schlange aus gezogenen Kupferrohren besteht, und dessen Abmessungen für den Verlauf der Rektifikation von großem Einfluß sind.

Der Kühler besteht ebenfalls aus einer Schlange aus gezogenen Kupferrohren, nur sind sämtliche Dimensionen entsprechend kleiner. Da naturgemäß der Preis eines solchen Apparates wegen der beträchtlichen Wandstärken, der guten Kupferqualität und der nicht leichten Bearbeitung kein niedriger ist, so hat man immer wieder versucht, das Kupfer als Baumaterial für Essigsäureapparate durch andere Materialien zu ersetzen. Zunächst war es die Tonindustrie, welche sich auf diesem Gebiete versuchte und Kolonnen ganz und gar aus Ton herstellte und im Anschluß an solche Kolonnen Tonkondensatorenschlangen und Tonkühlerschlangen zur Anwendung brachte. Die Blasen solcher Apparate wurden in Gußeisen gewählt, und das Innere derselben mit säurefesten Steinen ausgemauert. Gegen Anwendung dieser Blasenform wie auch der Tonkondensatoren und Kühler läßt sich, abgesehen von der Zerbrechlichkeit und der dadurch bedingten Betriebsunsicherheit, kaum etwas einwenden. Dagegen haben sich die nur in Ton ausgeführten Kolonnenformen keinen Eingang in die Praxis verschaffen können, weil es ganz unmöglich ist, diese Teile dicht zu bekommen. Dieses Moment wurde von den Tonkonstrukteuren auch richtig erkannt, und nachdem man noch versucht hatte, die Haltbarkeit durch Umlegen von Metallgewebe zu erhöhen, hat man auch dieses wieder fallen lassen und benutzt Ton heute fast nur als Eingeweide für die Kolonnen und dieser Verwendung steht, wie bereits schon vorher ausgeführt, nichts im Wege. Die Tonträger und Tonsiebe haben sich wenigstens für diesen Verwendungszweck bewährt. Da sich Tonschlangen nur bis zu gewissen Größen herstellen lassen und selbst die größten Formen wegen der äußerst schlechten Wärmeleitungsfähigkeit von Ton nur geringe Kühlwirkung bei ganz bedeutend hohem Wasserverbrauch zeigen, so können diese Schlangen bei den jetzt meist benutzten großen Essigsäurerektifizierapparaten die kupfernen Kondensatoren bezw. Kühler nicht ersetzen, es sei denn, daß man mehrere Schlangen hintereinander schaltet, wodurch der Apparat aber sehr unhandlich und der Betrieb äußerst kompliziert würde. Dagegen sind diese Schlangen bei den sogenannten Feinsäureapparaten verwendbar, auf welche wir weiter unten zu sprechen kommen werden.

Was nun der Ersatz der kupfernen Blase durch eine solche aus Gußeisen, welche mit Tonfliesen ausgelegt ist, anbelangt, so scheint diese Blasenform viel für sich zu haben. Jedoch bringt auch diese allerhand Übelstände mit sich, wozu vor allen Dingen das ziemlich schwierige

Dichthalten der Fugen zwischen den Tonplatten gehört. Außerdem haben diese Ausmauerungen die Eigenschaft, als poröse Körper die in der Essigsäure immer vorhandenen empyreumatischen Bestandteile aufzusaugen und hartnäckig festzuhalten. Diese sammeln sich also mit der Zeit an und verunreinigen wieder die nächsten Operationen, und ist mir eine Fabrik bekannt, welche aus diesem Grunde die vorstehende Blasenform aufgegeben hat und wieder auf kupferne Blasen zurückgekommen ist, weil mit denselben erheblich reinere Säure resultiert.

Vergleicht man nun die Preise eines solchen Apparates mit denen eines kupfernen, so sind die Unterschiede nur relativ gering. Dafür bieten aber die kupfernen Apparate den ungemeinen Vorteil, daß sie leicht, schnell und überall repariert werden können, und selbst wenn sich nach langen Jahren ein Teil derselben abgenutzt hat, immerhin noch der Kupferwert bleibt, wohingegen ein an irgend einer Stelle durchgefressener eiserner Apparat einen total wertlosen Gegenstand darstellt.

Wie wir oben schon erwähnten, ist das Kupfer sehr widerstandsfähig gegen die organischen Säuren bei Luftabschluß. Diesen Grundsatz muß man in Essigsäurebetrieben in erster Linie berücksichtigen und vermeiden, daß in warme, von Essigsäuredämpfen angefüllte Rektifizierapparate Luft beim Abkühlen eintritt. Dies tritt stets ein, wenn ein Apparat abgetrieben ist und zwischen Abtrieb und Neubefüllung ein Erkalten des Apparates stattfindet. Man muß deshalb nach jedem Abtrieb so schnell wie nur irgend möglich nachfüllen, und ist es daher ratsam, die Einlagecharge in einem besonderen Reservoir schon vorher zusammenzustellen und dieselbe so schnell wie möglich durch eigenes Gefälle oder auf sonst irgend eine mechanische Weise einzufüllen. Nicht im Betrieb bleibende Apparate müssen sorgfältig mit Wasser gespült werden und bleiben am besten während der Betriebsunterbrechung mit Wasser stehen.

Nachdem wir uns so mit der Bauart der Rektifizierapparate bekannt gemacht haben, gehen wir auf die Weiterverarbeitung der auf den Rohsäureapparaten erhaltenen Rohsäure ein. Dieselbe befindet sich, wie oben ausgeführt, in Bottichen, von welchen noch Gefälle nach den Blasen vorhanden ist. Nachdem die erforderliche Säuremenge eingetreten ist, beginnt man mit der Zuführung von Dampf. Man muß langsam anheizen, weil in der Rohsäure nicht unerhebliche Mengen von schwefliger Säure enthalten sind, welche gleich zu Anfang entweichen und durch das Luftrohr des Kühlers ins Freie bezw. in den Schornstein abgeführt werden. Erwärmt man von Anfang an zu schnell, so bekommen die abziehenden Gase einen ziemlich starken Druck, welchem die Flüssigkeitssäule des Syphonrohres am Kühlerausfluß nicht Widerstand leisten kann, wodurch die Gase in den Apparateraum eintreten und den Aufenthalt darin höchst unangenehm, wenn nicht unmöglich machen. Es ist aus diesem Grunde auch geboten, das Syphonrohr des Kühlers genügend lang auszubiegen.

Nachdem die Hauptmenge der schwefligen Säure entfernt ist, beginnt man schärfer zu heizen und reduziert die Dampfzufuhr erst, sobald die Dämpfe in die Kolonne eintreten. Sobald dieselben von der Kolonne in den Kondensator übergehen, gibt man allmählich Wasser und wartet nun das Erscheinen des Destillates am Kühlerausfluß ab. Nach der Konzentration desselben und nach seiner ausfließenden Menge reguliert man Dampf- und Wasserzufuhr entsprechend der Maximalleistung des Apparates.

Je nachdem man nun Eisessig oder 80 %ige Essigsäure produzieren will, gibt man mehr oder weniger Wasser zum Kondensator, wodurch man eine mehr oder weniger große Rückkühlung erzeugt, d. h. die Säure mehr oder weniger oft verdampft und wieder kondensiert, wovon nach den Gesetzen der Rektifikation die Trennung von Flüssigkeiten nach ihrem Siedepunkt abhängig ist. Wenn man auf Eisessig arbeitet, so ist es natürlich erforderlich, schon von Anfang an kräftig Wasser zum Kondensator zu geben, damit das in der Rohessigsäure enthaltene Wasser möglichst gesondert abgetrieben wird. Dieses ist nun technisch nicht zu erreichen, sondern im günstigsten Falle resultieren schwache Säurelösungen, welche allerdings nur bis zu 10 % Säure enthalten. Die Destillate werden zu Betriebsbeginn meist in Ballons aufgefangen, und erst nachdem ein gewisser Gleichgewichtszustand in dem Betrieb eingetreten ist, geht man dazu über, das ziemlich viel Arbeit erfordernde Auffangen in Ballons aufzugeben und die Destillate direkt von den Kühlerausflüssen in entsprechende Reservoire zu verteilen.

Die ersten vom Apparat kommenden Anteile enthalten noch holzgeistartige oder acetonartige Produkte und etwas schweflige Säure. Der zweite und dritte Ballon ist meistens schon frei von schwefliger Säure und wenngleich schwachprozentig, so ist doch das Produkt schon ein leidlich reines.

Will man nicht auf Eisessig arbeiten, sondern hat man lediglich die Erzeugung von 80 prozentiger Essigsäure, sog. Essigessenz, im Auge, so kann man natürlich mit geringerer Rückkühlung auskommen, wodurch sich nicht allein der Dampfverbrauch reduziert, sondern auch die Abtriebszeit verkürzt wird. Stets wird aber die zu Anfang gehende schwachprozentige Säure für technische Essigsäure weggenommen. Kommt es aber darauf an, nach Möglichkeit Eisessig aus der gegebenen Rohsäure zu produzieren, so kann man diese schwachprozentigen Säuren nochmals einlegen und erhält dann wiederum eine Partie Eisessig, allerdings neben einer relativ sehr großen Menge schwachprozentiger Essigsäure, deren Verwendung nicht immer möglich ist.

Gleichgültig, ob man nun auf Eisessig oder auf 80 prozentige Säure abgetrieben hat, so stellt das Produkt schon eine vollständig wasserhelle Flüssigkeit dar, welcher aber immer noch ein geringer empyreumatischer

Geruch anhaftet, und welche außerdem Spuren Kupfer enthält. Zur Entfernung dieser empyreumatischen Substanzen gibt es zwei Wege. Entweder treibt man die Säure nochmals über den Kolonnenapparat, oder, was einfacher und entschieden am rationellsten ist, man beseitigt diese Nebenbestandteile durch Oxydationsmittel, wozu sich das Kaliumpermanganat am besten eignet. Zu diesem Zwecke werden die zu oxydierenden Säurefraktionen entweder durch eigenes Gefälle direkt in Oxydationsgefäße eingeleitet, oder man drückt die Säure mittels Montejus in dieselben ein. Als Oxydationsgefäße sind Tongefäße die geeignetsten, welche auch jetzt in genügender Größe angefertigt werden können. Das gelöste Permanganat wird der Säure in geringem Überschuß zugesetzt, und ist es gut, wenn man die Operation unter gelindem Anwärmen ausführen kann. Seltener oxydiert man in der Blase des Feinsäureapparates selbst. Die Unterschiede des Geruchs bez. des Geschmacks der oxydierten Säure gegenüber der Ursprungssäure sind ziemlich bedeutende. Es gilt nun noch, die Säure

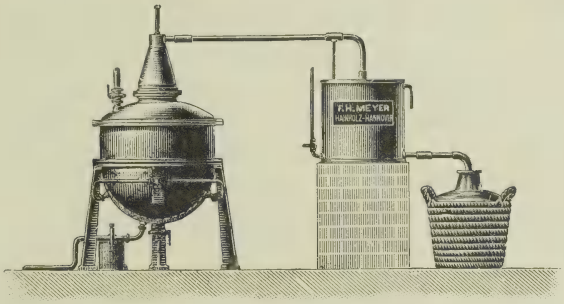


Fig. 24.
Destillationsapparat mit Silberkühler für Feinsäure.

von den Kupferspuren und den durch die Oxydations-Operation in Lösung gegangenen Acetaten zu befreien. Diese Arbeit wird in den sog. Feinsäureapparaten vorgenommen, welche in ihren wesentlichen Teilen aus einer starkwandigen Kupferblase bestehen, die durch eine Schlange, ganz analog den Blasen der Essigsäure-Rektifizierapparate, geheizt wird, siehe Fig. 24. Zur Beseitigung der Kupferspuren muß natürlich die Kühleinrichtung aus einem Material gebaut sein, welches Metalle nicht abgibt. Die Auswahl hierfür ist eine sehr beschränkte. Entweder greift man zu den leicht zerbrechlichen Tonübersteigrohren und Tonschlangen, oder man wendet sich den Edelmetallen zu und schließt die Blase an einen silbernen Kühler unter Anwendung eines silbernen Übersteigrohres an.

Wenn man den Preis einer Tonschlange mit demjenigen einer Silberschlange vergleicht, so sind allerdings erhebliche Unterschiede vorhanden, aber diese drehen sich sehr zu Gunsten der Silberschlange, sobald man die Leistungsfähigkeit und die Amortisationen der beiden Kühlapparatformen

einander gegenüberstellt. Ein Feinsäureapparat hat, wie bereits oben ausgeführt ist, hauptsächlich die Aufgabe, bereits reine Essigsäure einer einfachen Destillation behufs Entfernung von nicht flüchtigen Bestandteilen zu unterwerfen. Da man eine Rektifikation dabei nicht auszuführen hat oder wenigstens nur in geringem Maße, so pflegt man einen solchen Apparat ziemlich schnell abzutreiben, wozu natürlich entsprechende Kühlflächen vorhanden sein müssen. Ton ist nun ein sehr schlechter Wärmeleiter, während Silber einen der besten Wärmeleiter darstellt. So kommt es, daß bei größeren Leistungen bei Anwendung von Tonschlangen mindestens 2 Tonschlangen zur Aufstellung kommen müssen, an deren Stelle eine kleine Silberschlange denselben Kühleffekt mit absoluter Sicherheit ausüben würde. Der Preis von zwei Tonschlangen und einer Silberschlange von entsprechender Leistung wird sich annähernd decken, und wenn man sich weiter überlegt, daß die Tonschlangen in jedem Augenblicke ihren Wert durch Springen oder Bruch verlieren können, die Silberschlangen aber allen Betriebsansprüchen dauernd widerstehen und auch einen dauernden Wert darstellen, so ist es wohl begreiflich, daß fast sämtliche größere Essigsäurefabriken in neuerer Zeit zur Einstellung der Silberschlangen geschritten sind. Bei größeren Entfernungen spielt natürlich auch der Frachtsatz und die vermehrte Bruchgefahr eine gewisse, wenn auch bescheidene Rolle zu Gunsten der Silberschlangen. Die vom Feinsäureapparat kommende Essigsäure stellt eine völlig chemisch-reine Essigsäure dar, die jedem Gebrauchszweck genügt.

Bei allen diesen Destillationen und Rektifikationen verbleiben in den Blasen Rückstände, welche einesteils ihrer höheren Siedepunkte wegen nicht übergehen, andererseits dadurch entstehen, daß gegen Ende des Betriebes die Heizschlange nur noch partiell von Flüssigkeit bedeckt ist, wodurch dieselbe nicht mehr imstande ist, ihre volle Heizkraft zur Wirkung kommen zu lassen und deshalb ein Stillstand des Betriebes eintritt. Diese meist mehr oder weniger dunkel gefärbten Rückstände bestehen zum größten Teil aus Essigsäure. Daneben findet sich ein Teil der im holzessigsauren Kalk vorhandenen Fremdsäuren, soweit dieselben nicht bereits durch die verflüchtigende Wirkung des Wasserdampfes mit in die Vorlaufsäure gelangt sind. Teerreste bilden die dritte Kategorie der Bestandteile dieser Rückstände. Dieselben werden aus den Blasen entleert, und trifft man bei größeren Betrieben die Vorrichtung, daß dieselben direkt in ein Reservoir abgelassen werden können. Nach Ansammlung einer Einlagecharge werden die Rückstandssäuren einer erneuten Rektifikation unterworfen, wobei noch ein hoher Prozentsatz reiner Essigsäure resultiert. Bei jedem größeren Rektifikationsbetriebe müssen mehrere Kolonnenapparate vorhanden sein, und richtet man dann den Betrieb so ein, daß die einzelnen Apparate immer nur mit einer ganz bestimmten Säurekategorie gehen.

Von sonstigen Einrichtungen einer Essigsäurefabrik sind noch Mischgefäße zu erwähnen, in denen die Säure auf einen bestimmten Prozentsatz

eingestellt wird. Die im Betriebe resultierenden Säuren sind natürlich, was den Prozentgehalt anbelangt, nicht ganz gleichmäßig, und da die Säuren in den meisten Fällen nach einem bestimmten Prozentgehalt gehandelt werden, so ist es erforderlich, die einzelnen Fraktionen einheitlich zu mischen. Dieses geschieht am besten dadurch, daß man dieselben mittels eines Montejus, welcher zum Mischen von chemisch-reiner Säure aus Ton bestehen muß, in einem großen Mischbottich vereinigt, welcher genügend hoch steht, um von da aus die Versandgefäße füllen zu können.

Sämtliche Zu- und Ableitungen müssen für diesen Zweck natürlich ebenfalls aus Ton bestehen, damit nicht wiederum Metallspuren in die Säure gelangen. Die Mischgefäße selbst werden am besten aus Holz hergestellt, und als Ablaßhahn hat sich der Holzhahn am besten bewährt. Sämtliche zur Aufnahme der Säure dienenden Reservoire und Mischgefäße werden am besten nicht im Gebäude selbst untergebracht, sondern finden in einem Nebengebäude Aufstellung. Es ist jedoch daran zu denken, daß diese Räume zur Winterszeit genügend geheizt sein müssen, weil Eisessig sehr leicht fest und eine solche erstarrte größere Flüssigkeitsmenge ohne direkte Wärmezufuhr nicht wieder flüssig wird. Diese Stapelräume müssen deshalb durch Abdampf, wozu der Auspuffdampf der Dampfmaschine gute Verwendung finden kann, genügend geheizt werden. Das Erstarren in den Versandgefäßen selbst, wozu in den weitaus meisten Fällen Glasballons dienen, ist nicht zu vermeiden, nur muß beim Hantieren mit derartigen Ballons die nötige Sorgfalt angewandt werden, da dieselben in diesem Zustande ungemein leicht platzen. Auch im Rektifikationsbetriebe kann dieses Erstarren in kühleren Jahreszeiten leicht Unannehmlichkeiten mit sich bringen, wenn die Eisessigdämpfe durch zu starken Kühlwasserzulauf unterkühlt werden, wodurch leicht eine Verstopfung des Kühlers eintreten kann.

Außer den bis jetzt erwähnten Stationen gehört zur Essigsäurefabrik noch eine Dampfkesselanlage und der Maschinenraum, in welchem die zur Bedienung der Rührwerke nötige Dampfmaschine, ferner die Wasserpumpe, der Luftkompressor nebst Luftreservoir und ev. die Vakuumpumpe Aufstellung finden, wenn nach dem patentierten Verfahren „Dr. von der Linde“ gearbeitet wird.

Da es zur Aufrechterhaltung eines glatten Betriebes wesentlich darauf ankommt, daß die Arbeit des Nachts nicht durch mäßige oder schlechte Beleuchtung behindert wird, so wird sich wohl jede Essigsäureanlage zu elektrischem Licht entschließen, und würde in diesem Falle der Dynamo mit im Maschinenraum zur Aufstellung kommen.

Das Rohmaterial, der essigsaure Kalk, verlangt auch größere Lagerräume, und während man einen Teil stets auf dem über dem Zersetzungsraum befindlichen Boden lagern läßt, pflegt man die Hauptmenge des essigsauren Kalkes in besonderen Lagerräumen zu ebener Erde aufzustapeln.

Fördervorrichtungen für den Kalk, wie z. B. Transportschnecken, haben sich wegen der Unregelmäßigkeit des Materials und ebenso wegen des heftigen Stäubens beim Transport nicht bewährt und liegt schließlich auch keine Veranlassung vor, den ganz handlichen Transport in Säcken durch umständliche maschinelle Einrichtungen zu ersetzen, welche häufig infolge der Natur des Materials versagen. Man befördert also die Säcke vom ankommenden Waggon durch Handarbeit nach dem Lagerschuppen und zieht einen kleineren Teil mittels Sackaufzug in dem über den Zersetzungsraum befindlichen Raum, um ein bequemes Befüllen der Apparate von da aus ermöglichen zu können.

Anlagebedingungen. Was nun die allgemeinen Anlagebedingungen einer Essigsäurefabrik anbetrifft, so gilt hier ganz Ähnliches wie das, was bereits für die Holzverkohlung gesagt worden ist Die Art des Betriebes bringt es mit sich, die Fabrik nicht allzu nahe an bewohnte Stätten zu legen, und ein zweites Haupterfordernis ist wiederum die billige Anfuhr der Rohmaterialien, welche lediglich aus holzessigsaurem Kalk, Schwefelsäure und Heizmaterial bestehen. Es ist bei den großen Quantitäten der tagtäglich zur Verarbeitung gelangenden Produkte natürlich möglichst eine Zufuhr auf dem Wasserwege auszuwählen und ebenso eine Abfuhr der Produkte auf gleichem Wege. Gleisanschluß ist eine ebenfalls kaum vermeidliche Vorbedingung und ebenso die Nähe einer Schwefelsäurefabrik. Da Essigsäure ein bedeutender Exportartikel ist, so wird natürlich die Nähe eines Hafenplatzes erwünscht sein, zumal, wenn dieser Hafenplatz gleich am Wege für den von Amerika importierten Kalk liegt.

Belästigung der Nachbarschaft durch Essigsäurebetriebe sind, wenn der Einrichtung und ebenso der Lagerung der Rohmaterialien und der Produkte genügende Sorgfalt geschenkt wird, nicht zu befürchten.

Der Kohlenverbrauch von Essigsäurefabriken verteilt sich auf die Erzeugung des erforderlichen Heizdampfes, sowie der Betriebskraft für Bedienung der Rührwerke, der elektrischen Lichtanlage und der Pumpen, von welchen die Wasserpumpe, der Luftkompressor und ev. die Vakuumpumpe in Frage kommen. Wie schon oben ausgeführt, erfolgt die Beheizung der Zersetzungsapparate in den meisten Fällen durch direktes Feuer, wogegen bei dem patentierten Vakuumverfahren nach Dr. von der Linde Beheizung durch Kesseldampf möglich wird. Der Kohlenverbrauch ist bei dieser letzten Art der Beheizung größer, aber dafür resultiert eine höherprozentige reinere Rohsäure, welche wiederum geringere Rektifikationskosten verursacht, sodaß Unterschiede in dieser Beziehung zu Gunsten der Beheizung mit direktem Feuer nur in geringem Maße auftreten. Für 100 kg Kalk rechnet man zur Zersetzung mittels Schwefelsäure im Allgemeinen einen Kohlenaufwand von 25 kg Steinkohle.

Was nun die Ausbeuten anbelangt, so werden im praktischen Betriebe pro 100 kg essigsaurem Kalk bei einem Aufwand von 60—70 kg

Schwefelsäure (der Schwefelsäureverbrauch hängt mit dem Verfahren zusammen) ca. 56 kg Essigsäure von 100 % erhalten und zwar 40—45 % hiervon als technische Säure und 55—60 % als reine Essigsäure.

Hiermit wäre die Aufarbeitung der Essigsäure erledigt und finden sich die für dieselbe in Frage kommenden analytischen Untersuchungsmethoden, sowie die maßgebenden Handelsansprüche in den weiter unten befindlichen Kapiteln über Analyse ausgeführt.

2. Herstellung von essigsaurem Natron.

Eine Fabrikation, welche vielfach im Anschluß an eine Holzdestillation bez. an eine Essigsäurefabrik betrieben wird, bildet die Herstellung von essigsaurem Natron.

Bei Besprechung der Herstellungsmethoden von Essigsäure wurde schon erwähnt, daß dieses Produkt früher unter dem Namen Rotsalz in den Handel kam und direkt aus dem Holzessig bez. aus dem holzessigsauren Kalk gewonnen wurde, zu Zeiten, als der holzessigsaure Kalk und die Essigsäure noch nicht so bedeutende Handelsprodukte waren, wie dies jetzt der Fall ist. In Deutschland stellt wohl heute kaum noch eine Holzdestillation essigsaures Natron direkt aus dem Holzessig oder noch weniger indirekt aus dem essigsauren Kalk dar, sondern in den meisten Fällen bilden die im vorigen Kapitel erwähnten schwachen Vorlaufsäuren der Essigsäurefabrikation das Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses Produktes.

Natriumacetat aus Holzkalk. Außer der Vorlaufessigsäure könnte für Fabriken, welche keine Holzdestillation betreiben, also nicht über Holzessig verfügen, der essigsaure Kalk in Frage kommen. Früher geschah die Überführung desselben in essigsaures Natron mit Hilfe von Natriumsulfat. Diese Methode ist aber sehr umständlich, weil der entstehende Gips in der Acetatlösung ziemlich löslich ist, und dadurch nicht allein minder reine Produkte erhalten werden, sondern auch Kristallisationsschwierigkeiten eintreten. Etwas besser noch ist das Verfahren, den essigsauren Kalk in wässeriger Lösung mit Soda umzusetzen, zumal bei diesem Verfahren, falls solches von einer Holzdestillation betrieben wird, das ausfallende Calciumcarbonat wiederum zum Sättigen frischer Holzessigmengen benutzt werden könnte. Diese vom essigsauren Kalk ausgehenden Verfahren sind veraltet und bieten wegen des Vorhandenseins der teerigen und empyreumatischen Produkte im holzessigsaurem Kalk gegenüber der Herstellung direkt aus Holzessig, keine Vorteile, da ebenfalls erst nach wiederholtem Umschmelzen ein handelsfähiges Produkt resultiert, so daß es einfacher und billiger ist, falls man nicht von Essigsäure ausgeht, direkt vom rohen Holzessig auszugehen.

Natriumacetat aus Holzessig. In außerdeutschen Holzdestillationen, z. B. in Rußland und Frankreich, übt man dieses Verfahren noch heute aus, und stellt reines Natriumacetat direkt aus Holzessig mit Vorteil dar.

Um aus dem rohen Holzessig essigsaures Natron herzustellen, würde man nur nötig haben, denselben in der Weise aufzuarbeiten, wie wir dies für die Herstellung von essigsaurem Kalk auf Seite 45 kennen gelernt haben, wobei man die Saturierblasen des Dreiblasensystems an Stelle von Kalkmilch nur mit Sodalösung zu beschicken hätte. Aber ganz so einfach läßt sich das Verfahren nicht ausführen. Bei der Überführung des Holzessigs in essigsauren Kalk tritt in den Saturierblasen eine direkte Bindung von Essigsäure an Kalk ein, ohne daß sich dabei ein drittes Produkt bildet, so daß in den Kühler nur kondensierbare Wasser- und Holzgeistdämpfe gelangen. Anders gestaltet sich diese Operation, wenn an Stelle von Kalkmilch Sodalösung vorgelegt wird. In dem Maße, als die Bindung der Essigsäure an Soda eintritt, entwickelt sich Kohlensäure, welche gemeinsam mit den Wasser- und Holzgeistdämpfen in den Kühler gelangt, hier aber als gasförmiges Produkt nicht kondensiert wird, sondern aus dem Luftrohr des Kühlers ins Freie entweicht. Die Destillation des Holzgeistes geschieht also in einem permanenten Kohlensäurestrom, und bleibt es nicht aus, daß dieser sich — seinem Sättigungsvermögen entsprechend — mit Holzgeistdämpfen beläd, wodurch nicht unerhebliche Verluste an Methyl entstehen.

Zur Vermeidung dieser Verluste ist es deshalb erforderlich, den Holzessig vor der Saturation mit Soda zu entgeisten, d. h. völlig von Holzgeist zu befreien, und dann erst die Absättigung der Soda im Dreiblasensystem vorzunehmen.

Die Entgeistung des rohen Holzessigs muß stets mit Hilfe einer Kolonne ausgeführt werden, um konzentrierte Holzgeistdestillate zu erlangen, welche nur wenig Essigsäure zu enthalten pflegen. Würde man ohne Kolonne arbeiten, so werden große Mengen von höchstens 10 %igem Destillat erhalten, welches schon erhebliche Essigsäuremengen enthält, deren Gewinnung besondere Operationen erfordern würde.

Zur Herstellung von essigsaurem Natron direkt aus Holzessig bekommt deshalb das Dreiblasensystem eine etwas veränderte Form, indem die Hauptblase mit einer ausschaltbaren Kolonne verbunden ist, deren Kondensator mit dem Kühler des Dreiblasensystems kommuniziert.

Nach Befüllung der Essigblase schaltet man durch Hahnstellung beide Saturierblasen von der Essigblase und dem Kühler aus, und stellt Verbindung der Essigblase mit der Kolonne her, welche wiederum mit dem Kondensator und dieser mit dem Kühler verbunden ist.

Man treibt nun den Holzgeist ab, genau in der Weise, wie wir dies bei der Rektifikation des Holzgeistwassers, Seite 48, kennen gelernt haben. Sobald die im Kühlerausfluß schwimmende Spindel das Ende der Operation anzeigt, wenn also das ausfließende Destillat ein spezifisches Gewicht von annähernd 1,00 zeigt, stellt man den Dampf ab, schaltet die Kolonne

und den Kondensator aus, und bringt die Essigblase mit den Saturierpfannen, welche vorher mit konzentrierter Sodalösung beschickt sind und dem Kühler in Verbindung. Nun stellt man den Dampf wieder an, und sättigt die Sodalösung mit den Essigsäuredämpfen, genau so, wie wir dies bei der Sättigung der Kalkmilch kennen lernten. Die abgesättigte Sodalauge wird in Bottiche abgelassen und von da nach dem Abklären in eine kupferne, mit Dampfdoppelboden versehene Vorverdampfpfanne filtriert, welche die Verdampfung bis zur Erreichung des in seinem Kristallwasser geschmolzenen Salzes durchführt, wobei alle auf der Oberfläche sich abscheidenden Teermengen nach Möglichkeit zu entfernen sind. Die so weit eingedampfte Lauge gelangt alsdann in einen gußeisernen Schmelzkessel, um hier zunächst bis zum ersten Festwerden, und dann weiter bis zur zweiten Verflüssigung geschmolzen zu werden.

In der mit Dampf geheizten Pfanne wird die Verdampfung ungefähr bis zu den in seinem Kristallwasser schmelzenden essigsaurem Natron gebracht. Der mit direktem Feuer beheizte Kessel hat dagegen die Aufgabe das Salz zunächst zu trocknen, um es dann ein zweites Mal ohne Gegenwart von Wasser zu schmelzen. Während das wasserhaltige Salz bei ca. 100 ° C schmilzt, kommt das wasserfreie Salz erst bei ca. 250 ° C zum Schmelzen. Die Schmelztemperatur des wasserfreien Salzes und seine Zersetzungstemperatur (ca. 320 ° C) in Aceton liegen dicht zusammen. Es muß also jede Überhitzung vermieden werden, weil sonst durch Bildung von Aceton und Natriumcarbonat empfindliche Verluste eintreten können. Durch diesen Schmelzprozeß wird eine intensive Reinigung erzielt, indem die nie fehlenden Begleitprodukte des essigsauren Natrons in Form von propion- und buttersaurem Natron schon bei der Schmelztemperatur des essigsauren Natrons Aufspaltung in sich verflüchtigende Ketone erleiden, und dadurch zum größten Teil unschädlich gemacht werden. Weiter verdampfen bei der hohen Temperatur aus der flüssigen Masse ein hoher Prozentsatz der vorhandenen empyreumatischen Produkte, während ein anderer Teil des Teeres verbrennt oder in im Wasser unlösliche kohlige Substanzen übergeht, die dann bei der Lösung und Filtration des Schmelzgutes zurückbleiben.

Nachdem die ganze Salzmasse geschmolzen ist, das Aufschäumen aufgehört hat und alles im feuerflüssigen Zustand erscheint, wird das Feuer entfernt und nun das Schmelzgut vorsichtig in bereit gestelltes heißes Wasser in kleinen Partien eingetragen und gelöst. Die Lösung nimmt man in einer mittels Dampf heizbaren Pfanne vor, deren Ablaßrohr mit einer Anzahl Filtierbeutel aus Filz oder Leinwand in Verbindung steht. Vor der Filtration säuert man den Inhalt zur Absättigung der sich beim Schmelzen stets bildenden Soda mit reiner Essigsäure an, und filtriert dann in die Kristallisiergefäße, deren Einrichtung weiter unten näher beschrieben ist.

Die Kristalle werden dem Schmelzprozeß noch ein zweites Mal unterworfen, und aus dieser zweiten Schmelze mit darauffolgender Kristallisation resultiert dann das kristallisierte essigsaure Natron in der gewünschten Reinheit.

Die Mutterlaugen beider Kristallisationen werden in einer mit Dampf geheizten Pfanne wiederum zur Kristallisation eingedampft, und dies so lange fortgesetzt, bis dieselbe Schwierigkeiten macht. Dann wird die Lauge wiederum mit Rohlauge vereinigt und durch Schmelzen gereinigt.

Die Kristalle der zweiten Kristallisation kommen zum Abtropfen auf eine schräge Bahn, werden dann zentrifugiert, auf Horden bei gelinder Wärme nachgetrocknet, und nach dem Absieben des feinen Kristallmehles verpackt.

Natriumacetat aus Essigsäure. Außer nach dieser Methode werden, speziell in Deutschland, große Mengen Natriumacetat durch direktes Absättigen von Vorlaufessigsäure mit Soda hergestellt. Wie schon vorher ausgeführt wurde, resultieren bei der Rektifikation der Essigsäure, zumal bei Herstellung von Eisessig Vorläufe, welche nur geringe Prozente an Essigsäure enthalten. Diese Fraktionen sind wegen ihres geringen Säuregehaltes nicht leicht zu verwerten und müssen durch Hinzumischung von stärkerer Essigsäure auf mindestens 30% gestellt werden, womit aber keine Vorteile verbunden sind. Die Vorlaufsäuren bilden jedoch ein sehr gutes Rohmaterial, um daraus das essigsaure Natron herzustellen. Dieses geschieht in einfacher Weise dadurch, daß man die schwachprozentige Säure in Holzbottiche leitet, welche mittels Kupferschlange heizbar sind. In diesen Bottichen nimmt man die Absättigung mittels Ammoniaksoda vor, siehe Fig. 25. Die so erhaltene Rohlauge wird alkalisch gehalten, damit die vorhandenen, der Säure entstammenden Kupferspuren als Carbonat ausgefällt werden, so daß die nach dem Eindampfen resultierenden Kristalle keine Grünfärbung zeigen. Der Niederschlag von Kupfercarbonat wird durch eine Filterpresse mit absoluter Auslaugung von der Natriumacetatlauge abgetrennt und diese in Kupferpfannen mittels Heizschlangen eingedampft, bis die Salzlauge die erforderliche Konzentration zeigt. Dann säuert man an und leitet die Lauge von der Pfanne in die Kristallisiergefäße, von denen eine reichliche Anzahl vorhanden sein muß. Diese stellen hölzerne Kästen dar, die mit Blei ausgekleidet sind. Dieselben werden mit etwas Gefälle nach der einen Seite aufgestellt und tragen an dieser Seite einen Holzzapfen. Längs der Kristallisiergefäße zieht sich eine verbleite Rinne hin, welche in einen ebenfalls verbleiten Holzbottich für Mutterlauge mündet, in welchem das Saugende einer Flügelpumpe eingreift. Nach erfolgter Kristallisation wird der Zapfen ausgezogen, wodurch die Hauptmenge der Mutterlauge aus den Kästen ausfließt und durch die Rinne nach dem Sammelbottich für Mutterlauge gelangt. Die zurückbleibenden Kristalle werden ausgestochen und auf eine schräge, mit Bleiblech belegte

Bahn geworfen, welche sich längs der Kristallisiergefäße hinzieht, um noch ein zweites Abtropfen der Mutterlauge zu bewirken. Die abgetropften Kristalle kommen in die Centrifuge und von da in die Trockenstube. Diese besteht aus einem, mittels Rippenheizrohren erwärmten Raum, in welchem Holzgestelle angebracht sind, auf welche wiederum die üblichen Salztrockenhorden geschoben werden. Der Raum muß ferner gut ent-

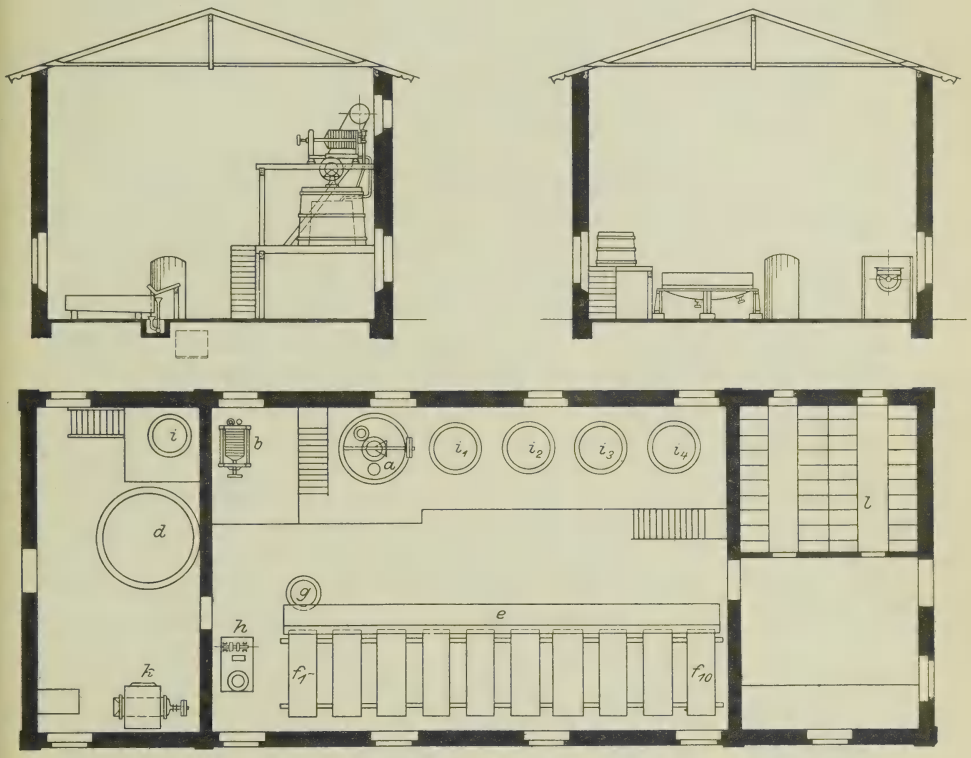


Fig. 25.

Anlage zur Herstellung von essigsaurem Natron aus Essigsäure.

a Saturierkessel, *b* Filterpresse, *c* Reservoir. *d* Verdampfungspfanne, *e* Salzbahn, *f1—f10* Kristallisiergefäße, *g* Reservoir, *h* Centrifuge, *i1—i4* Reservoire, *k* Schmelzkessel, *l* Trockenraum.

lüftet werden, und zwar empfiehlt es sich, die Entlüftung vom Boden aus vorzunehmen und dieses entweder durch einen Ventilator oder durch Schornsteinzug zu bewirken. Das Trocknen darf nur bei gelinder Wärme ausgeführt werden, um eine Verwitterung der Kristalle nach Möglichkeit zu vermeiden. Nach der Trocknung pflegt man noch eine Siebung vorzunehmen, welches in den meisten Fällen mittels Handsieben geschieht. Das Kristallmehl geht in den Betrieb zurück und wird entweder neu zur Kristallisation

gebracht oder auf geschmolzenes essigsaures Natron weiter verarbeitet. Die aus den Kristallisiergefäßen ablaufenden Mutterlauge, welche durch die Rinne in das Mutterlaugen-Sammelreservoir geführt ist, wird mittels der erwähnten Flügelpumpe in besondere Mutterlaugenbottiche gepumpt, von denen zur Aufnahme der verschiedenen Qualitäten mehrere vorhanden sind.

Die erste Lauge wird nochmals bis zur Kristallisationskonzentration eingedampft und liefert noch brauchbare Handelsware. Die zweiten und ferneren Laugen werden der Saturationslauge beigemengt.

Außer dem kristallisierten essigsaurem Natron findet sich im Handel noch das geschmolzene wasserfreie essigsaure Natron. Werden die Kristalle des essigsauren Natrons erwärmt, so schmelzen dieselben schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur in ihrem Kristallwasser, und indem sie dasselbe allmählich abgeben, werden sie nach und nach zu einer festen Masse. Steigert man die Temperatur weiter, so beginnt das Salz ein zweites Mal zu schmelzen und ist in dieser Periode völlig wasserfrei. Diese Schmelztemperatur liegt nun sehr nahe an der Zersetzungstemperatur, bei welcher das Produkt unter Bildung kohliger Substanzen Aceton abgibt und in kohlensaures Natron übergeht. Es muß deshalb dem Schmelzprozeß große Aufmerksamkeit geschenkt und vor allen Dingen auch die Apparatur so gewählt werden, daß ein Überhitzen sich ansetzender Teile nicht stattfinden kann. Trotz aller Vorsicht wird aber immer ein gewisser, wenn auch geringer Prozentsatz des essigsauren Natrons der Zersetzung anheim fallen und infolgedessen das Schmelzprodukt mehr oder weniger gefärbt sein und alkalisch reagieren. Dieses tritt um so mehr ein, als das essigsaure Natron einen gewissen Prozentsatz von Fremdsäuren enthält. Die Natronsalze dieser Säure zersetzen sich schon unterhalb der Schmelztemperatur des essigsauren Natrons, wodurch eine Reinigung des Letzteren resp. eine Beseitigung dieser Säuren erzielt wird. Nach dem Schmelzprozeß, sowie erfolgter Klärung und Befreiung von Kohlepartikeln wird das Produkt in flache, eiserne Kästen, resp. besondere Formen ausgegossen, darin möglichst schnell zum Erkalten gebracht und dann die erstarrte Salzmasse ausgeschlagen und in dichte Fässer verpackt. Figur 25 stellt eine Anlage zur Erzeugung von essigsaurem Natron aus Vorlaufessigsäure und Soda dar.

3. Herstellung von Aceton.

Außer zur Herstellung von Essigsäure werden große Quantitäten des holzessigsauren Kalkes zur Fabrikation von Aceton benutzt.

Dieses Produkt, welches in früheren Zeiten fast nur ein Präparat für wissenschaftliche Zwecke vorstellte, wird schon seit etwa 10 Jahren in der Technik in ziemlich erheblichen Mengen benutzt. Die Celluloidindustrie bedarf des Acetons zur Gelatinierung der Nitrocellulose und einen noch größeren Konsumenten für Aceton bilden die Fabriken für

rauchloses Pulver, und es steigt der Konsum durch die Verbreitung dieser Pulverart von Jahr zu Jahr. Speziell die englische Regierung bedarf für ihre Kriegspulver bedeutender Mengen von Aceton, und wird daher ein großer Teil der in Deutschland fabrizierten Ware nach England exportiert, obgleich die englische Regierung selbst Acetonfabrikation betreibt.

Von der Erwähnung älterer Herstellungsarten und Methoden sehe ich hier ab und gehe nur auf die jetzt technisch ausgeübte Acetondarstellung ein, welche auf der trockenen Destillation von holzessigsaurem Kalk basiert, und welche der ganz allgemeinen Ketonbildung aus fettsauren Salzen entspricht:

$$\left.\begin{matrix} CH_3\ COO \\ CH_3\ COO \end{matrix}\right\rangle Ca = Ca\ CO_3 + CH_3 - CO - CH_3.$$

Die Vorgänge bei der trockenen Destillation des Holzkalkes. Unterwirft man den holzessigsauren Kalk dieser Ketonbildung, so treten infolge der Nebenbestandteile des essigsauren Kalkes natürlich auch Nebenreaktionen auf, und sind es vor allen Dingen die Teerbestandteile, sowie die vorhandenen Kalksalze der Essigsäurehomologen, welche hierzu Veranlassung geben. Bei der zur Zersetzung des essigsauren Kalkes notwendigen Temperatur von ca. 400° C verkoken die vorhandenen Teerreste unter Bildung von Teerölen, welche mit in das Destillat hineingelangen. Da der holzessigsaure Kalk in den meisten Fällen auch mehr oder weniger überschüssigen Kalk zu enthalten pflegt, so tritt noch eine zweite Nebenreaktion durch Einwirkung dieses überschüssigen Kalkes auf den essigsauren Kalk ein, und zwar entstehen durch diese Reaktionen Kohlenwasserstoffe nach der allgemeinen Bildungsgleichung, wie solche die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Ätzalkalien auf die fettsauren Salze wiedergibt:

$$CH_3\ COO\ Na + Na\ OH = Na_2\ CO_3 + CH_4.$$

Da weiter neben der Essigsäure im holzessigsauren Kalk auch noch höher molekulare Fettsäuren der Ameisensäurereihe enthalten sind, so treten diese ebenfalls in die Reaktion unter Bildung höherer Ketone ein. Außer diesen bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes entstehenden primären Produkten werden auch noch eine Anzahl sekundärer Nebenprodukte bei dem Prozeß selbst gebildet, und zwar teils durch lokale Überhitzung, teils dadurch, daß schon fertig gebildete Produkte über glühende Metallflächen streichen müssen und weiteren Zersetzungen unterliegen. Alle diese Momente spielen bei dem Ausbringen von reinem Aceton aus holzessigsaurem Kalk eine erhebliche Rolle, und es darf deshalb nicht Wunder nehmen, wenn es bei dieser Operation nicht gelingt, die theoretische Ausbeute zu erreichen. Nach der Theorie können aus 100 kg holzessigsaurem Kalk von 80—82 % im Maximum ca. 30 kg Aceton gebildet werden, vorausgesetzt, daß in 100 kg Kalk wirklich 80 kg essigsaurer

Kalk enthalten sind. Es sind aber nach den Erfahrungen, welche die Essigsäureindustrie gemacht hat, in dem essigsauren Kalk mindestens 5 % Fremdsäuren enthalten, welche gleichfalls bei der trockenen Destillation höher molekulare Ketone geben, die bei der Reindarstellung von Aceton in Form der sog. Acetonöle als wenigbewertete Nebenbestandteile abfallen. Trotz vorsichtigen Arbeitens bei Durchführung dieser Operation, trotz Anwendung von überhitztem oder gespanntem Dampf zum schnellen Austreiben der gebildeten Produkte aus den Zersetzungskesseln und trotz aller bei der Rektifikation aufgewandten Mühe und Sorgfalt ist es bis jetzt nicht gelungen, aus 100 kg holzessigsaurem Kalk mehr als 20 kg reines Aceton zu produzieren, welches den hohen Ansprüchen, die die Pulverfabriken an diesen Artikel stellen, gewachsen ist. Die oftmals höher angegebenen Ausbeuten pflegen derart zustande zu kommen, daß dem Reinaceton ein Teil des fast mit absoluter Reinheit aus den Acetonölen isolierbaren Methyläthylketons beigemischt wird. Dieses ist angängig, sobald das Produkt für die Celluloidfabrikation oder für andere Zwecke Verwendung finden soll, für welche die Konsumenten nicht so hohe Ansprüche zu stellen pflegen, wie dieses die Pulverfabriken tun. Es ist also die Ausbeute nicht nur von der Fabrikationsart, sondern auch von den Konsumenten abhängig, wie dieses ja vielfach in der chemischen Industrie der Fall ist. Die an das Aceton gestellten Handelsansprüche werden in den später folgenden Kapiteln über Analyse der Holzdestillate des Näheren erörtert werden.

Der Betrieb einer Acetonfabrik. Die Fabrikation des Acetons besteht, wie schon vorher ausgeführt, in der Zersetzung des essigsauren Kalkes durch trockene Destillation. Auf diese Weise entsteht ein Rohaceton, welches außer Aceton die sämtlichen durch den Prozeß gebildeten Nebenprodukte enthält. Die Weiterbehandlung dieses Rohacetons erstreckt sich zunächst auf die Entfernung der Hauptmenge der begleitenden Öle, welche man durch Verdünnung des Rohacetons mit Wasser ausscheidet. Dieses so vom Öl befreite Aceton wird dann einer systematischen Rektifikation unterworfen, wobei das Rohprodukt in Reinaceton, Methyläthylketon und die anderen Acetonöle zerlegt wird.

Eine Acetonanlage enthält folgende Betriebsabteilungen:

1. die Rohacetondarstellung,
2. die Rohacetonwäsche,
3. die Rektifikation des Rohacetons,
4. die Isolierung der Acetonöle.

Ferner sind an allgemeinen Einrichtungen erforderlich:

Dampfkesselanlage,
Dampfmaschine und
Wasser- und Lichtstation.

Die Zersetzung des essigsauren Kalkes (siehe Fig. 20 bis 22) geschieht ganz allgemein in gußeisernen, möglichst flachgehaltenen Schalen, in welchen ein Rührwerk kreist, und welche wir bereits bei der Fabrikation von Essigsäure kennen gelernt haben. Die Kesselformen sind ganz die gleichen, nur vermeidet man bei der Darstellung von Aceton zu große Chargen, weil nicht nur das Durchbrennen erschwert, sondern auch die Haltbarkeit der Schalen eine geringere wird, und auch leicht Verstopfungen in den Übersteigleitungen durch intensive Staubentwickelung eintreten können. Im allgemeinen bewegen sich die Einlagechargen zwischen 100 und 300 kg, und ist es bei der Natur des Prozesses einleuchtend, daß die Schichthöhe des holzessigsauren Kalkes keine allzugroße sein darf, und daß das Rührwerk sehr gut funktionieren muß, damit nicht ein Festbrennen an dem überhitzten Boden des Kessels stattfindet, und auch die einzelnen Teilchen des holzessigsauren Kalkes möglichst oft und in möglichster Gleichmässigkeit über die erhitzten Flächen geleitet werden. Würde man den holzessigsauren Kalk bei größeren Schichthöhen ohne Rührwerk zersetzen wollen, so ginge dieses nur partiell, weil die zu unterst entstehende Schicht von kohlensaurem Kalk ein Durchdringen der Wärme äußerst erschwert und sich außerdem die einzelnen Holzkalkpartikelchen gegenseitig isolieren. Es hat sich deshalb bei Anwendung von größeren Holzkalkschichten als unbedingt erforderlich gezeigt, Rührwerke anzuwenden. Abgesehen von den nicht unerheblichen Kosten, welche die Bewegung dieser Rührwerke verursacht, bedingt dieses ständige Umrühren auch noch sonstige Übelstände, welche sich hauptsächlich durch intensive Staubbildung bemerkbar machen. Dieser aufgewirbelte Staub gelangt bis in die Kondensatoren und verunreinigt nicht nur das Destillat, sondern kann auch bei geringer Aufsicht, schlechter Konstruktion der Apparate und mangelnder Sorgfalt im Reinhalten der Apparate leicht zu Verstopfungen führen, deren Folgen bei einem so feuergefährlichem Produkt recht unangenehme sein können. Es ist deshalb erforderlich, zwischem dem Zersetzungsapparat und den Kondensatoren Staubfänger einzuschalten, welche gegenüber den bei der Essigsäurefabrikation benutzten ganz erheblich größer gestaltet werden müssen.

Die Beheizung dieser Acetonkessel geschieht ganz ausschließlich mit direktem Feuer. In den Anfangszeiten der Acetonfabrikation wurde häufig um den eigentlichen Acetonkessel ein zweiter Kessel gelagert und der Zwischenraum beider Kessel mit geschmolzenem Blei ausgefüllt. Dieser äußere Kessel diente dann als Heizbad, sogenanntes Bleibad für den Innenkessel, um eine gleichmäßige und konstante Erwärmung des Innenkessels zu erzielen. Die Vorrichtung hat aber wohl in allen Betrieben Enttäuschungen hervorgerufen, denn nach einiger Zeit des Betriebes geht die geschmolzene Bleimasse durch die ständig hinzutretende Luft ganz allmählich in Bleioxyd über, so daß der Inhalt des Bleibades mit der

Zeit vollständig fest wird und von einem flüssigen Metallbad nicht mehr die Rede sein kann. Die Folge davon ist, daß Überhitzungen ebensogut möglich sind, und daß außerdem der Kohlenverbrauch ein ganz erheblich größerer wird. Man hat deshalb diese Beheizungsart endgültig bei Seite gestellt und arbeiten wohl sämtliche Fabriken mit direkter Befeuerung der gußeisernen Schalen.

Die Art und Weise der Feuerungsanlage spielt nun bei dieser Fabrikation eine wichtige Rolle. Unrichtig angelegte Feuerungen können die gußeisernen Schalen schon in kurzer Zeit durch Stichflammenwirkung unbrauchbar machen, indem dadurch manchmal die Schalen explosionsartig in ihrer ganzen Länge aufreisen. Bei Anlage von Feuerungen für Acetonschalen ist für eine durchaus gleichmäßige Beheizung Sorge zu tragen und wird diese am besten dadurch erreicht, daß man den Heizraum zunächst recht groß anlegt, so daß die Beheizung der Schalen wie in einer Art Luftbad erfolgt. Man wendet eine Art Halbgasfeuerung an und leitet die Feuergase erst dann unter die Schalen, nachdem die direkte Flamme vollständig gebrochen ist, so daß nur die flammenlosen Gase als Heizmaterial fungieren (s. Fig. 26).

Der Betrieb beginnt mit dem Anheizen der Öfen, von denen bei einer Leistung von 5000 kg essigsaurem Kalk pro Tag fünf Stück vorhanden sein müssen. Das Anheizen muß, vor allem das erste Mal, äußerst langsam und vorsichtig geschehen, damit das Mauerwerk nicht springt und die Gußschalen ganz allmählich der Zersetzungstemperatur von ca. 400° C zugeführt werden. Sobald die Schale ganz dunkle Kirschglut angenommen hat, beginnt man mit dem Einfüllen des holzessigsauren Kalkes. In kleinen Betrieben geschieht dieses in den meisten Fällen direkt aus den Säcken, womit natürlich allerhand Staubbelästigung verbunden ist. In größeren Anstalten jedoch, und hierfür gilt schon eine Anlage von 5000 kg Kalkverarbeitung pro Tag, richtet man die Lagerung so ein, daß sich über den Zersetzungsraum ein Kalklager befindet. Während der Apparat noch im Betrieb ist, wird die demnächst zur Verarbeitung gelangende Einlagecharge an Kalk bereits in einem Holztrichter zusammengefüllt. Dieser Holztrichter ist fahrbar und hat unten eine Schieberöffnung, die bei der Entleerung mit einem Fülltrichter in Verbindung gebracht werden kann, welcher den Kalk direkt in den darunter befindlichen Zersetzungsapparat durch das geöffnete Mannloch gelangen läßt.

Nach erfolgter Einfüllung wird das Mannloch am besten mittels Lehmverschluß abgedichtet und das Rührwerk in Gang gebracht. Es dauert nicht lange und aus dem Luftrohr des Kühlers, welches man gewöhnlich in den Schornstein oder ins Freie führt, treten weiße Nebel aus, ein Zeichen, daß die Operation bereits im Gange ist. Dieses „Blasen“ läßt nach, sobald das erste Destillat aus dem Kühler ausfließt, welches der Hauptsache nach aus dem Wasser besteht, welches zu 7 bis 10 %

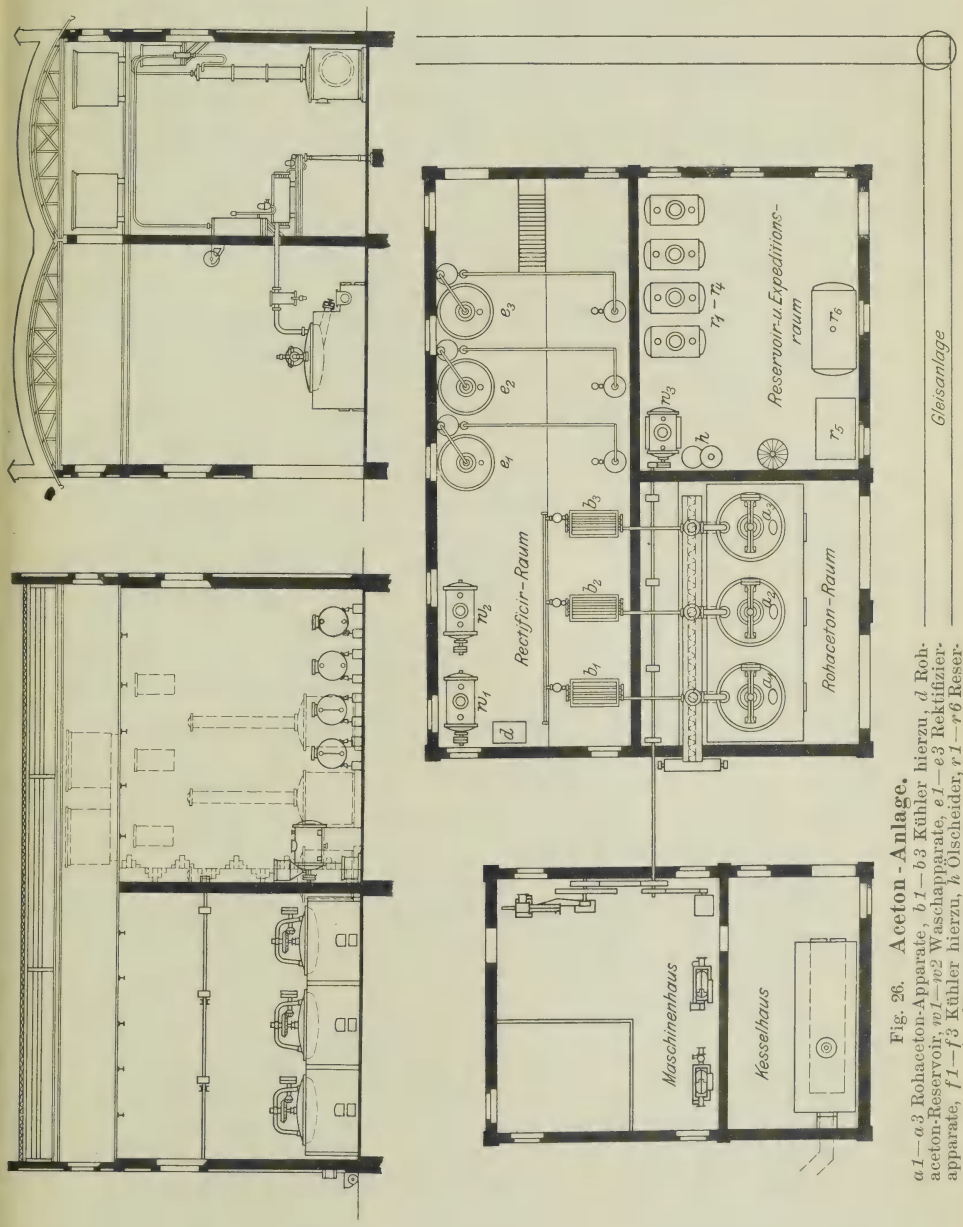


Fig. 26. **Aceton-Anlage.**
$a1-a3$ Rohaceton-Apparate, $b1-b3$ Kühler hierzu, d Rohaceton-Reservoir, $w1$, $w2$ Waschapparate, $e1-e3$ Rektifizierapparate, $f1-f3$ Kühler hierzu, h Ölscheider, $r1-r6$ Reservoire für Halb- und Ganzfabrikate.

im Kalk enthalten ist. Dieses Wasser läßt sich aus dem Kalk durch Trocknen bei einer Temperatur bis 150° nicht entfernen und tritt erst bei über 150° C liegenden Temperaturen aus. Dieses sogenannte Acetonwasser zeigt im Durchschnitt ein spezifisches Gewicht von 1,01 bis 1,02, und findet diese Erhöhung des spezifischen Gewichtes seine Erklärung durch mitgerissene und in Lösung übergegangene Teile von holzessigsaurem Kalk. Das Wasser ist acetonhaltig, aber das Aceton dürfte kaum durch Zersetzung des Kalkes entstanden sein, sondern durch Acetonreste hervorgerufen worden sein, welche von der vorangegangenen Operation noch im Apparat zurückgeblieben sind und nun durch die durchstreichenden Dämpfe aus dem Kühler etc. ausgewaschen werden. Der Acetongehalt dieses Wassers zeigte nach einer Anzahl Durchschnittsanalysen ungefähr 3 % und zwar geschah die Bestimmung mit Hilfe der Messingerschen Jodmethode (siehe analytischen Teil), so daß auch andere die Jodoformreaktion gebende Körper mit titriert wurden.

Nachdem das Wasser überdestilliert ist, tritt ein Stillstand im Destillationsprozeß ein und muß in dieser Periode scharf nachgefeuert werden. Diese Pausen dauern ca. 10 bis 15 Minuten und dann beginnt das eigentliche Rohaceton zu laufen, wobei sich die ablaufenden Quantitäten gegenüber der Wasserperiode zumeist erheblich verstärken. Während das Wasser meist schwach gelblich aus dem Kühlerausfluß austritt, zeigt das Destillat der eigentlichen Acetonperiode eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe und den intensiv charakteristischen Geruch des Rohacetons. Fast während der ganzen Operation pflegen aus dem Luftrohr des Kühlers Gase zu entweichen, deren Menge jedoch bei den einzelnen Chargen und Apparaten sehr verschieden ist. Die Destillatmenge wird im weiteren Verlaufe der Abtriebsperiode schwächer und schließlich tritt dasselbe nur noch in ganz geringen Mengen, zuletzt tropfenweise aus. In dieser Periode beginnen die Übergangsrohre bereits zu erkalten, ein Zeichen, daß Dämpfe nicht mehr übergehen und die Operation beendet ist. Würde man in diesem Moment den Apparat öffnen, so wäre eine Entzündung der noch in demselben befindlichen Acetongase durch die eintretende Luft sicher. Es hat sich deshalb die Notwendigkeit herausgestellt, vor dem Öffnen des Apparates die noch darin befindlichen Gase durch Einblasen von direktem Dampf zu entfernen, nicht nur, um höhere Ausbeuten zu erzielen, sondern auch, um die Entzündungsgefahr effektiv zu beseitigen. Bei einer Einlage von 120 kg holzessigsaurem Kalk gingen mit ca. 11 kg, nach beendigter Operation durchgeblasenem und kondensiertem Kesseldampf noch ca. 2 kg Aceton über, welche wiederum nur mit der Jodmethode analytisch ermittelt wurden und deshalb nicht vollwertig als Aceton angesehen werden können. Immerhin zeigt diese Zahl, daß das Ausblasen des Kessels nach beendigter Operation mit direktem Dampf rationell ist und aus Gründen der Ren-

tabilität und Sicherheit nicht unterlassen werden sollte. Nach dem Ausblasen des Apparates kann der Rückstand ohne jedes Bedenken entfernt werden. Derselbe stellt ein graues Pulver dar, welches im heißen Zustande immer noch empyreumatisch riecht und durch das lange andauernde Rühren zu einem höchst feinen, ungemein stäubenden Mehl gemahlen ist. Die Entfernung dieses Rückstandes ist nun eine recht wenig angenehme Arbeit, weil die Arbeiter von dem heißen Mehlstaub sehr belästigt werden und außerdem gewöhnlich der ganze Raum in Mitleidenschaft gezogen wird, wenn die Entleerung mittels Ausschaufelns bei geöffneten Mannloch — und dieses ist meistens der Fall — geschieht. Man hat deshalb versucht und auch mit Vorteil praktisch durchgeführt, die Hauptmenge des stäubenden Rückstandes mittels Ventilatoren abzusaugen. Dieses gelingt sehr gut, aber leider nicht vollständig, da die gröberen Teile des Rückstandes in dem Kessel verbleiben und diese dann doch schließlich noch durch Ausschaufeln entfernt werden müssen. Deshalb stattet man jetzt, ähnlich wie bei den Essigsäurezersetzungsapparaten, die Kessel mit unterer Entleerung aus und lauten die Urteile über diese Art der Rückstandsentfernung allgemein gut. Ähnlich wie der Essigsäurerückstand muß dieser vor seiner Abfuhr abkühlen und man transportiert denselben deshalb entweder mittels Handarbeit und Karren oder mit Hilfe einer bedeckt gehaltenen Förderschnecke nach Bühnen, welche behufs Aufladung des Kalkes auf die Abfuhrwagen leicht zugänglich sein müssen.

Das aus den einzelnen Kühlern der Rohacetonapparate austretende Destillat gelangt in eine für alle Kühlerausflüsse gemeinschaftliche Sammelleitung, welche das Rohaceton in einen gemeinschaftlichen schmiedeeisernen Cylinder führt, in dem ein Rührwerk eingebaut ist, dessen Achse in der Längsrichtung des Cylinders liegt. Bezüglich der Kühler ist zu bemerken, daß dieselben eine leichte Reinigung zulassen müssen, weil es unvermeidlich ist, daß während des Destillationsprozesses Kalkstaub — trotz der dazwischen geschalteten Staubfänger — mit in das Destillat gelangt. Man baut dieselben deshalb nicht in Form einer Spiralschlange, sondern benutzt ein System von geraden Röhren, welche mit Gefälle in einem Wasserkasten montiert und außerhalb des Kastens mit Krümmern verbunden sind. Diese Kühlerform haben wir bereits bei der Kondensation des Holzessigs kennen gelernt und gibt Fig. 2a die charakteristische Ausführung derselben wieder. Bei Verstopfungen werden die Krümmer gelöst, und man kann mit einem bürstenartigen Instrument die Rohre bequem durchstoßen und reinigen. Durch die mitgerissenen Kalkteile wird dem Rohaceton stets eine mehr oder weniger dunkle Farbe gegeben.

Das spezifische Gewicht des Rohacetons beträgt im Durchschnitt 0,930 und enthält dasselbe im großen und ganzen 50 bis 60 % Aceton. Diese Zahl ist abhängig von der Menge des nach beendigter Operation

durchgeblasenen und kondensierten Wasserdampfes. Gewöhnlich ist das Rohaceton eine einheitliche Flüssigkeit, aber es kann auch der Fall eintreten, daß bei reichlicher Ausdämpfung und deshalb starker Verdünnung des Rohacetons bereits eine Schichtung im Destillat eintritt. Die untere Schicht stellt dann eine verdünnte Acetonlösung dar, während die oben aufschwimmende Schicht ein Gemenge von Acetonöl und Aceton repräsentiert. Gleichviel nun, ob das Destillat einheitlich oder geschichtet aus den Kühlern austritt, wird dasselbe, wie schon erwähnt, dem als Waschapparat fungierenden Cylinder zugeführt und hier durch Wasserzuführung auf mindestens 30 % Acetongehalt verdünnt und gleichzeitig Ätzkalk zugegeben, so daß vorhandene Säuren gebunden werden. Man stellt das Rührwerk an, läßt einige Zeit tüchtig durchmischen und entleert das Produkt alsdann in ein Reservoir, um es darin klären zu lassen. Während der Klärperiode tritt eine Schichtung in der Flüssigkeit ein, indem sich unten eine wässerige Acetonlösung abscheidet, während auf derselben die Hauptmenge der im Rohaceton enthaltenen Acetonöle schwimmt. Diese Öle nehmen dann gleichzeitig den größten Teil der Teerbestandteile mit auf und sind infolgedessen dunkler gefärbt, als die darunter befindliche Acetonlösung. Diese wird in ein Reservoir entleert, welches der Chargengröße des Rektifizierapparates entspricht. Die Öle selbst gelangen in ein anderes Reservoir und werden zunächst größere Mengen von denselben angesammelt, bis man zu einer Aufarbeitung derselben schreitet.

Oftmals wird bei dieser ersten Abscheidung der Öle und Entsäuerung des Acetons ein Chemikalienzusatz gemacht, um schon beim ersten Abtrieb nach Möglichkeit handelsüblich reines Aceton zu erhalten. Von diesen Chemikalien hat sich besonders Eisenchlorid bewährt, indem dasselbe als gelindes Chlorierungsmittel auftritt und dadurch reinigend wirkt. In neuerer Zeit jedoch hat man diesen Zusätzen weniger Bedeutung beigemessen und man sucht durch eine aufmerksame Sortierung der Fraktionen, ohne besondere Kosten, zum gleichen Ziele zu gelangen.

Zur Herstellung von reinem Aceton aus der schwachen Acetonlösung muß dasselbe einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, zu welchem Zwecke fast die gleichen Kolonnenapparate benutzt werden, wie wir sie bei der Holzgeistrektifikation schon kennen lernten. Die Praxis bedient sich für diesen Zweck möglichst großer Blasenfüllungen und ist es angebracht, für den ersten Abtrieb Einlagen von 20 bis 30 cbm zu machen.

Die Acetonlösungen werden mittels einer Rotationspumpe aus dem Sammelreservoir in die Blase des Rektifizierapparates eingepumpt, welche Operation in einer Stunde beendet sein soll. Darauf wird kräftig angeheizt und sobald die Dämpfe in die Kolonne einzutreten beginnen, der Dampf etwas gemäßigt, bis das Destillat aus dem Kühler auszutreten anfängt. Alsdann reguliert man Dampf- und Wasserzufuhr so, daß die dem Kolonnen-

querschnitt entsprechende Menge Aceton in größtmöglichster Konzentration ausfließt.

Vielfach findet man an den Rektifizierapparaten die Einrichtung, daß das warme Wasser des unteren Kühlers zum Speisen des Kondensators Verwendung findet. Diese scheinbar sehr praktische Einrichtung bewährt sich aber nicht, weil gerade in den letzten Stadien der untere Kühler sehr viel Wasser gebraucht, da das ausfließende Destillat schon sehr verdünnt ist und durch den reichlichen Gehalt an Wasser eine bedeutend größere latente Wärme besitzt. In dieser Periode verträgt der Kondensator nur noch relativ kleine Wassermengen, so daß es schwierig ist, die Wasserzufuhr so zu regeln, daß Kühler und Kondensator in der richtigen Weise funktionieren. Man hat deshalb diese Einrichtung fallen lassen.

Anfangs läuft ein Destillat, welches stets gefärbt erscheint, indem es die Öle, welche von den letzten Abtriebsstadien der vorangegangenen Operation im Apparat zurückgeblieben sind, in Lösung bringt. Diese erste Fraktion, sog. Vorlauf, enthält außerdem noch Aldehyd, Amine und andere Fremdkörper und zeigt ca. 96 % Tralles. Es folgen alsdann Destillate, welche schon einen sehr reinen Acetongeruch zeigen und deren Gehalt 99—99,5 %, mit der Spiritusspindel gemessen, beträgt. Die folgenden Fraktionen trüben sich noch beim Verdünnen mit Wasser, dann fließt bereits ein Destillat aus, welches sich mit Wasser in allen Verhältnissen blank mischt. Diese Partien werden auf ihre Beständigkeit gegen Permanganatlösung geprüft, da die Konsumenten vom Aceton verlangen, daß es dieselbe innerhalb einer bestimmten Zeit nicht entfärbt. Alle die Permanganatprobe aushaltenden Fraktionen werden als fertige Ware aus dem Betriebe entfernt, während alle nicht probehaltigen Destillate einer zweiten Rektifikation unterworfen werden müssen. Beim ersten Abtrieb resultiert allerdings nur ein kleiner Prozentsatz Aceton, welches die Permanganatprobe genügend aushält. Die die Probe nicht aushaltenden Fraktionen werden für sich einer erneuten Rektifikation unterworfen, wobei dann die Hauptmenge als reine, handelsfähige Ware resultiert. Das nahende Ende der Operation erkennt man daran, daß sich die im Auslaufkörper schwimmende Spiritusspindel allmählich heraushebt, so daß die Anzeige derselben von 99 % auf 98, 97 u. s. w. fällt. Diese Anteile werden, solange sie sich mit Wasser gemischt nur trüben, ohne dabei auf der Oberfläche Ölteilchen abzuscheiden, ebenfalls für sich aufgefangen und einer besonderen Rektifikation unterworfen. Nach dieser Fraktion treten Destillate aus dem Kühler aus, welche noch wasserhell aussehen, auf Zusatz von Wasser aber Öle auf der Oberfläche austreten lassen. Danach folgt wiederum eine andere Fraktion, welche gleich in Wasser und Öl getrennt aus dem Apparat austritt, die also schon soweit verdünnt ist, daß auch geringe Ölmengen nicht mehr in Lösung gehalten werden. Die Ölmengen werden im weiteren Verlauf der Rektifikation immer geringer und hören

endlich fast ganz auf, in welcher Periode alsdann nur noch trübes empyreumatisches Wasser aus dem Apparat austritt. Die Operation hat alsdann ihr Ende erreicht und der Blasenrückstand wird abgelassen.

Ehe die Destillate nun weiter aufgearbeitet werden, wird eine Sortierung derselben vorgenommen, indem alle handelsfertigen Produkte ausgeschieden und alle die Permanganatprobe nicht haltenden Fraktionen vereinigt werden. Eine weitere Gruppe bilden die Fraktionen, welche schwachprozentig sind und sich auf Zusatz von Wasser mehr oder weniger trüben. Von allen diesen werden Einlagechargen angesammelt, deren Größe sich nach den Blasengrößen der vorhandenen Apparate richtet.

Diejenigen Fraktionen endlich, welche auf Zusatz von Wasser direkt Öle ausscheiden, gelangen in einen Waschapparat und werden hier mit soviel Wasser verdünnt, bis eine weitere Ausscheidung von Öl nicht mehr eintritt. Das unten schwimmende Acetonwasser kommt als Verdünnungswasser zum Rohaceton, ebenso diejenigen Wassermengen, welche am Ende des ersten Rohabtriebs mit den Ölen gemeinschaftlich aus dem Apparat austreten. Die Öle selbst trennt man in zwei Gruppen und zwar in leichtes Acetonöl, welches durch Auswaschen der Nachläufe erhalten wird, und in seiner Hauptsache zwischen 75 und 130° siedet, und in schweres Acetonöl, welches seiner Hauptmenge nach direkt aus dem Apparat abgefangen ist und zwischen 130 und 250° siedet.

Die Öle in dem Zustande, wie sie durch das Auswaschen resultieren, weiter zu verarbeiten, hat wenig Zweck, da infolge Gegenwart von Wasser eine scharfe Fraktionierung nicht eintritt. Da aber diese Öle noch Aceton enthalten, so ist die Gewinnung desselben lohnend, und man erreicht diese dadurch, daß man die Öle vor der erneuten Rektifikation entwässert. Diese Operation wird entweder mit ausgeglühtem Chlorcalcium oder besser noch mittels Pottasche ausgeführt und hiervon solange zugesetzt, indem man vor jedem neuen Zusatz die vorher gebildete Lauge stets erst abzieht, bis nach einem neuen Zusatze eine weitere Lösung von Pottasche nicht mehr eintritt. Die soweit vorgetrockneten Öle werden nach Ansammlung einer genügend großen Einlagecharge rektifiziert. Bei dieser Rektifikation resultieren erst die im Öle noch enthaltenen Acetonmengen, dann folgt unter ziemlich scharfer Abgrenzung Methyläthylketon und bei einem Dampfdruck von ca. 7 Atm. gelingt es leicht, vollständig wasserfreie Destillate vom Kolonnenapparat zu treiben, welche einen Siedepunkt bis annähernd 140° C. zeigen. Der dann verbleibende Blasenrückstand wird unter Anwendung von direktem Dampf übergetrieben und diese Destillate mittels Florentinerflasche mechanisch vom Wasser befreit.

Die Acetonöle haben eine größere Anwendung bis jetzt nicht gefunden. Dieselben werden in der Schweiz (siehe Chem. Industrie No. 6, 1898) als Denaturierungsmittel benutzt und sind auch als ein gutes Mittel zur Reinigung von Rohanthracen erkannt worden. Es gibt allerdings auch

noch andere Verwendungsarten dieser Öle, welche aber naturgemäß von den Fabriken streng geheim gehalten werden. Immerhin bilden die Öle vielfach einen unangenehmen Ballast für die Acetonfabriken.

Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung eines Acetonöls und zwar liegt hier ein Gemenge beider Arten von Acetonölen vor:

Aus 600 g Acetonöl wurden erhalten:

Von	72— 85°	91,5 g	hell gelblich,
„	85— 95°	97,5 g	„ „
„	95—115°	116,5 g	„
„	115—130°	81,0 g	„
„	130—145°	66,5 g	gelb,
„	145—160°	34,0 g	„
„	160—175°	23,0 g	dunkel gelb,
„	175—190°	22,0 g	bräunlich,
„	190—205°	24,0 g	„
„	205—220°	24,5 g	braun,
„	über 220°	19,0 g	schwarz (Rückstand).
		599,5 g.	

Ein anderes Bild dieser Siedeverhältnisse erhält man natürlich bei einer im Großen im Kolonnenapparat bei Wassergegenwart mit indirektem (Heizschlange), später unter Zuhilfenahme von direktem Dampfe ausgeführten Fraktionierung des Acetonöles. 14 Ballons Acetonöl à ca. 45 kg wurden fraktioniert und in Ballons aufgefangen, die Siedeverhältnisse jedes zweiten Ballons mit je 100 ccm entwässertem Öl festgesetzt und die dabei erhaltenen in ccm ausgedrückten Fraktionen zu folgender Tabelle vereinigt:

Temperatur Grad	100 ccm ergaben Fraktion in ccm						
	Ballon No. 1	Ballon No. 3	Ballon No. 5	Ballon No. 7	Ballon No. 9	Ballon No. 11	Ballon No. 13
bis 70	37	—	—	—	—	—	—
70— 75	40	—	—	—	—	—	—
75— 80	13	22	1	—	—	—	—
80— 85	7	20	18	—	—	—	—
85— 90	0,5	18	16	11	1	—	—
90— 95	—	14	14	11	3	—	—
95—100	—	11	16	12	7	1	—
100—110	—	9	21	33	17	4	—
110—120	—	3	9	19	33	6	—
120—130	—	—	3	10	21	11	1
130—140	—	—	—	2,5	14	33	1
140—150	—	—	—	—	4	24	1
150—160	—	—	—	—	—	10	3
160—170	—	—	—	—	—	5	25
170—180	—	—	—	—	—	5	32
180—190	—	—	—	—	—	—	20
190—220	—	—	—	—	—	—	15
ccm	97,5	97	98	98,5	98	99	98

Was nun die Durchführung der oben beschriebenen Operationen anbelangt, so sind mindestens 3 Kolonnenapparate von entsprechender Leistung erforderlich, da sowohl für den ersten Abtrieb, wie auch für die zweite Rektifikation des Mittellaufes und für die Aufarbeitung der Nachläufe zum mindesten ein Apparat vorhanden sein muß, damit man immer die gleichen Produkte in demselben Apparate zur Rektifikation bringt und umständliche Reinigungen nicht nach jeder Operation nötig hat.

Die Destillate werden zu Betriebsbeginn in Ballons aufgefangen und erst nachdem ein gewisser Gleichgewichtszustand im Betriebe eingetreten ist und die Destillateure die erforderliche Sachkenntnis haben, Reservoire aufgestellt, in welche die Destillate direkt von dem Kühler aus eingeleitet werden. Man trifft bei größeren Rektifikationen dann die Einrichtung, daß alle Kühlerausflüsse, alle Dampfventile und alle Wasserzuleitungshähne zu den Niederschlagskühlern und Kondensatoren an einer Stelle zusammengelegt sind, so daß nur ein Destillateur erforderlich ist, welcher die Bedienung der ganzen Anlage wie an einem Schaltbrett ausführt.

Das nach Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes resultierende Destillat pflegt man in folgende Partien zu zerlegen und nach entsprechenden Reservoiren zu leiten:

1. Vorlaufprodukte;
2. fertige Destillate;
3. hochprozentige Destillate, mit Wasser blank mischbar, aber die Kaliumpermanganatprobe nicht haltend;
4. hochprozentige, mit Wasser sich trübende Destillate;
5. Destillate, welche auf Wasserzusatz Öle abscheiden;
6. Destillate, welche getrennt in Öl und Wasser aus dem Apparat austreten.

Die Destillate 1, 3 und 4 gelangen durch entsprechende Verteilungsleitungen in Reservoire, welche so groß gewählt sind, daß dieselben eine Blasenfüllung zu fassen vermögen. Das Destillat No. 5 gelangt in einen Waschapparat, welcher aus einem liegenden, mit Rührwerk ausgestatteten Cylinder besteht. In diesem Apparat wird durch Wasserzusatz das Auswaschen der Öle vorgenommen und darauf das Waschwasser zum Verdünnen des Rohacetons benutzt, während die obenauf schwimmenden Öle einem andern Reservoir zufließen. Das von den Destillaten No. 6 resultierende Wasser dient gleichfalls zum Verdünnen des Rohacetons, während das Öl ebenfalls dem Ölsammelreservoir zufließt. In dieses Sammelreservoir gelangen auch die aus dem Rohaceton bei der Wasserverdünnung direkt zur Abscheidung gebrachten Öle. Das Reservoir faßt ebenfalls eine Blasenfüllung und, sobald eine solche vorhanden ist, werden die Öle nach vorhergegangener oben beschriebener Trocknung für sich rektifiziert, wobei noch gewisse Mengen Aceton und das leichte Acetonöl unter Anwendung

von indirektem Dampf übergehen. Sobald mit indirektem Dampf nichts mehr übergeht, werden die Öle mit direktem Dampf abgeblasen und stellt dieses Produkt nach erfolgter Entwässerung das sog. schwere Acetonöl dar.

Sämtliche Reservoire werden, wie dieses die Abbildung Fig. 26 zeigt, in einem besonderen Reservoirraum aufgestellt, welcher gleichzeitig die Aufgabe hat, als Expeditionsraum zu dienen.

Zum Betriebe einer Acetonanlage in lohnendem Umfange ist eine Dampfmaschine von ca. 30 HP erforderlich, welche den Antrieb der Rührwerke, die Erzeugung von elektrischem Licht und den Antrieb der Wasser- und sonstigen Pumpen vollzieht. Zum Betriebe der Dampfmaschine, sowie zur Rektifikation genügt ein Dampfkessel von 50 qm Heizfläche.

Was nun die Ausbeuten an Aceton anbelangt, so sind dieselben, wie schon früher ausgeführt worden ist, wenig günstig. Dieses hängt damit zusammen, daß im holzessigsauren Kalk Fremdsäuren enthalten sind, welche höhere Ketone liefern, die nicht als Aceton, sondern als wertlose Acetonöle in Erscheinung treten. Andere Verluste entstehen durch komplizierte Kondensationen und durch anderweitige sekundäre Zersetzungen des bereits gebildeten Acetons. Es ist Tatsache, daß keine der bestehenden Acetonfabriken über eine Ausbeute von 20 kg chemisch reinen Acetons aus 100 kg holzessigsaurem Kalk hinausgekommen ist, trotz der verschiedensten vorgenommenen Modifikationen des Prozesses wie z. B. Destillation unter Vakuum, Destillation unter Einleiten von überhitztem Dampf etc.

Da alle diese Versuche bisher Vorteile nicht gebracht haben, so ist eine Verbilligung der Acetonfabrikation nur durch Ersparnisse im Betriebe zu erreichen, und dieses gilt vor allen Dingen für den Kohlenverbrauch. Derselbe setzt sich zusammen aus der direkten Unterfeuerung zur Zersetzung des holzessigsauren Kalkes, den erforderlichen Mengen Heizdampf und dem Kraftverbrauch der Rührwerke. Diese erfordern ganz erhebliche Kraft und zwar haben Messungen mittels Indikator ergeben, daß Chargen von 300 kg in gewissen Zeiten 4 und mehr HP erfordern. Rechnet man also bei einer Leistung von 5000 kg Kalk auf 3 Rührwerke und für jedes derselben einen Kraftverbrauch von 4 HP, so macht dieses pro Stunde 12 HP, welche bei einer 30 HP Maschine zum mindesten 200 kg Dampf erfordern, also in 24 Stunden 4800 kg Dampf, welchem bei einer 7 fachen Verdampfung ungefähr 700 kg Steinkohle entsprechen. Rechnet man dazu noch den zum Antriebe der Transmission selbst erforderlichen Kohlenverbrauch, so kann man wohl annehmen, daß die Rührwerke ca. 1 Tonne Kohle per 24 Stunden erfordern, welche einen Kostenaufwand von ungefähr 20 Mark pro Tag bedingen. Durch Wegfall der Rührwerke läßt sich also eine nicht unwesentliche Ersparnis erzielen. Außerdem verursachen die Rührwerke auch, wie schon früher genau auseinandergesetzt, daß der in den Apparaten befindliche Kalk zu einem höchst feinen Pulver während der Operationen vermahlen wird. Dasselbe stäubt ungemein und dieser Staub wirkt sehr

belästigend, so daß man aus beiden Gründen dazu übergegangen ist, die Acetonbildung ohne Anwendung von Rührwerken durchzuführen. Diese Art des Acetonbildungsprozesses ist auch in letzter Zeit gelungen, so daß man weder mit Kosten für die Rührwerke noch mit lästigem Stäuben zu rechnen hat, da der rückständige Kalk seine ursprüngliche körnige Form bei diesem neuen patentierten Prozeß (D. P. No. 134977) behält.

C. Herstellung von Methylalkohol und Denaturierungsholzgeist aus dem Rohholzgeist.

Allgemeines. Der ungemeine Aufschwung, welchen die deutsche Anilinindustrie genommen hat, rief einen größeren Bedarf an Methylalkohol hervor und kam hierfür als einziges Rohprodukt, wie schon in der geschichtlichen Einleitung ausführlich erörtert wurde, nur der Rohholzgeist in Frage.

Das in den ersten Zeiten verlangte Produkt war nur von mäßiger Reinheit und übernahmen es meistens die Holzverkohlungen selbst, dasselbe aus ihrem Rohmaterial herzustellen. Die ständig wachsenden, aber völlig berechtigten Ansprüche der Anilinindustrie an den Methylalkohol brachten es naturgemäß mit sich, daß die Reindarstellung im kleineren Maßstab größere Schwierigkeiten bereitete und deshalb wenig lohnend war. Es stellte sich in der weiteren Entwickelung ganz analog der Spritindustrie der Usus ein, daß besondere Raffinieranstalten den Rohholzgeist von den Produzenten aufkauften und die Reinigung desselben in größeren Mengen vornahmen.

Während anfangs die deutsche Produktion des Rohholzgeistes ausreichte, stellte sich bald Mangel an diesem Produkte ein und mußte die Differenz aus dem holzreichen Auslande zugeführt werden. In erster Linie war es Amerika, welches sich diese Marktlage zu Nutzen machte und in sich jährlich steigernden Quantitäten Rohholzgeist nach Europa, speziell nach Deutschland importierte. Wenn wir uns der in der Einleitung gegebenen Zahlen erinnern, so sehen wir, daß heutzutage die Einfuhr von Rohholzgeist aus Amerika und aus Ungarn die deutsche Produktion übersteigt. Rußland, von dem auch erwartet werden könnte, daß es infolge seines großen Holzreichtums auf dem Weltmarkt als Holzgeistlieferant erscheinen würde, hat diese Hoffnung bisher nicht erfüllt und wird sie auch vorläufig nicht erfüllen. Dieses hat seinen Grund lediglich in den großen Transportkosten und Schwierigkeiten, welche in Anbetracht der schlechten Fahrstraßen in Rußland entstehen. Die hauptsächlichsten Lieferanten von Rohholzgeist sind nach wie vor Amerika und Österreich-Ungarn, und zwar liegt der Handel dieses Produktes in Amerika fast in einer einzigen Hand. Diese Centrale besitzt eine Unmasse eigener Verkohlungen und steht auch mit anderen Betrieben in gewissem Konnex,

so daß größere Quantitäten Rohholzgeist kaum frei sind. In Österreich-Ungarn ist ein derartiger Zusammenschluß bisher noch nicht erfolgt, doch sollen diesbezügliche Bestrebungen im Gange sein.

Das Rohprodukt kommt in Barrels von ca. 160 kg Inhalt in den Handel und zwar meistens mit einem Gehalt von ca. 80 %. Gehandelt wird diese Ware nach Gewichtsprozenten, d. h. der Preis wird gestellt für 100 kg Holzgeist von 100 %, bestimmt mit dem Spiritusaräometer nach Richter. In diesen 100 % ist ein bestimmter Acetongehalt mit eingeschlossen, welcher pro 100 kg 100 %igen Holzgeist häufig 12 und mehr Prozent beträgt.

Die Herstellung des Rohproduktes haben wir auf Seite 53 kennen gelernt und daraus ersehen, daß dasselbe durch Rektifikation des Rohholzgeistwassers erhalten wird, ohne daß dabei eine Fraktionierung oder Sortierung der Destillate vorgenommen würde. Es kommt nur darauf an, das schwache Rohholzgeistwasser auf eine transportfähige Konzentration und Mischbarkeit mit Wasser zu bringen und hat sich aus betriebstechnischen Gründen die Minimalbasis von 80 % als am besten der Praxis entsprechend ergeben. Das anfangs wasserhelle Produkt dunkelt infolge seines Gehaltes an empyreumatischen Stoffen verschiedenster Natur sehr bald nach und nimmt eine mehr oder weniger rote bis dunkelbraune Farbe an. Je nach seinem Ölgehalt pflegt der Rohholzgeist mehr oder weniger mit Wasser blank mischbar zu sein, in den meisten Fällen erfolgt beim Vermischen mit Wasser eine gewisse Trübung.

Außer Methylalkohol sind nun in diesem Rohmaterial alle diejenigen Produkte enthalten, welche nicht sauren Charakter tragen, also beim Passieren der Essigdämpfe durch die Kalkmilch nicht gebunden worden sind und deren Siedepunkt andererseits nicht so hoch liegt, daß Wasserdämpfe eine Verflüchtigung nicht vermöchten. Von diesen Produkten sind als im Holzgeist enthalten folgende zu erwähnen:

> Allylalkohol, Acetaldehyd, Formaldehyd, Furfurol, Methylfurfurol, Methyläthylketon und höhere Ketone, Aceton, Mesityloxyd, Dimethylacetal, Methylacetat, Brenzcatechin, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Cumol, Cimol und andere Kohlenwasserstoffe und Pyridine.

Von denselben treten bei der Rektifikation hauptsächlich Aceton, Allylalkohol, Acetaldehyd, Ammoniak und Amine in Erscheinung. Während nun die letzteren durch Bindung an Säure leicht zu entfernen sind, macht die Beseitigung von Allylalkohol und Aceton, vor allem aber die der letzten Acetonspuren, also die Isolierung eines chemisch reinen Methylakohols ziemliche Schwierigkeiten, da die Siedepunkte von Aceton und Methylalkohol sehr dicht nebeneinander liegen. Trotz der besten Apparat-Konstruktionen, der intensivsten Kenntnis und Praxis des Rektifikations-

betriebes und der Zuhilfenahme von allen möglichen und unmöglichen reinigend wirkenden Chemikalien gelingt es doch nur, einen relativ kleinen Prozentsatz des vorhandenen Methyls in Form von reiner Ware abzuscheiden.

Diesem großen Übelstand der Methylrektifikation kommt das Spiritusdenaturierungsgesetz in bester Weise entgegen, welches bekanntlich einen relativ unreinen und acetonreichen Holzgeist als Spezialdenaturierungsmittel und im Gemenge mit Pyridinbasen als allgemeines Denaturierungsmittel für Spiritus in Deutschland (und auch einer Anzahl anderer Länder) zuläßt. Die Holzgeistraffinieranstalten sind deshalb in die angenehme Lage versetzt, die als Vor- und Nachläufe abfallenden Produkte im Gemisch als Denaturierungsmittel abstoßen zu können und nur hierdurch ist es möglich, bei der relativ niedrigen Ausbeute an Methylalkohol, die Raffinierung lohnend durchzuführen. In Ländern, wo das Spiritusgesetz den Holzgeistraffinerien den Betrieb nicht in dieser Weise erleichtert, ist es schwer, Methylalkohol überhaupt rationell zu produzieren, und begnügt man sich dann in den meisten Fällen damit — wie z. B. in Italien — ein Halbfabrikat darzustellen, welches zwar kein reiner Methylalkohol, aber doch schon soweit rein ist, um für verschiedene industrielle Zwecke Verwendung zu finden. Deutschland steht in Bezug auf die Methylproduktion natürlich an erster Stelle, denn kein Land vermag eine so ausgebildete Anilinindustrie aufzuweisen, wie dies in Deutschland der Fall ist. Die deutschen Anilinwerke sind deshalb auch die größten Konsumenten von reinem Methylalkohol, und stellen an den Alkohol recht hohe Ansprüche, besonders bezüglich des Gehaltes an Aceton. Man kann dieses den Abnehmern auch nicht verdenken, denn für jedes Kilogramm des im Methylalkohol enthaltenen Acetons erwächst den Anilinfabriken ein Verlust von annähernd 5 kg Anilin, welche durch die Kondensation mit Aceton verloren gehen.

In neuerer Zeit wird auch eine große Menge Methylalkohol zur Herstellung von Formaldehyd verbraucht. Dieses ungemein reaktionsfähige Produkt hat sich ebenfalls schnell Eingang in die Anilinfarbenindustrie verschafft und man geht nicht fehl, wenn man den jährlichen Konsum in Deutschland auf 300000 bis 500000 kg schätzt.

Die Anlage einer Methylrektifikation ist naturgemäß auch an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft, von denen die billige An- und Abfuhr der Produkte, möglichst billige Kohlen und billige Arbeitslöhne hauptsächlich zu berücksichtigen sind, also ganz allgemeine Voraussetzungen, die für eine jede andere Fabrikanlage auch in Frage kommen. Diese Momente spielen schließlich auch bei der Rentabilitätsfrage einer Holzgeistrektifikation eine weniger große Rolle, denn es hängt dieselbe von dem Ausbringen an Reinmethyl und vor allen Dingen von dem Einkauf des Rohholzgeistes selbst ab.

Betrieb. Die Rektifikationsanlage (s. Fig. 27) setzt sich zusammen aus der Rektifizieranstalt, dem Reservoirraum und der Dampfkesselanlage

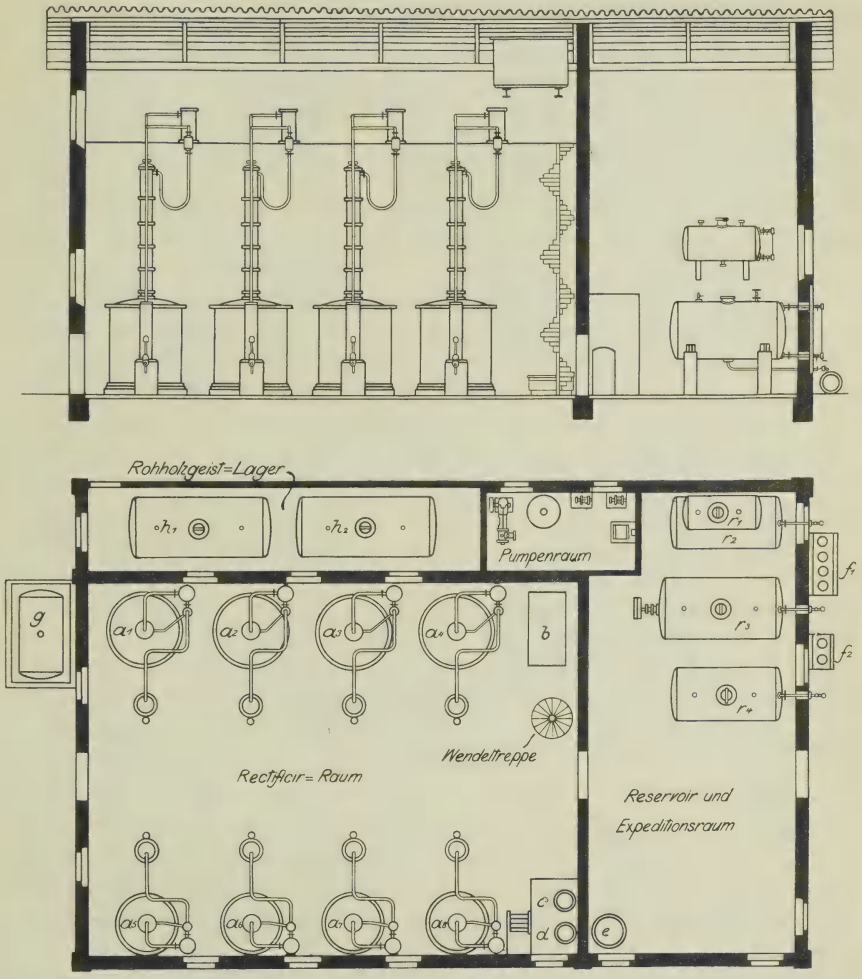


Fig. 27.

Anlage zur Herstellung von Reinmethyl und Denaturierungsholzgeist aus Rohholzgeist.

a 1—a 8 Rektifizierapparat nebst Kühlern, *b* Kalkmilchreservoir, *c d e* Säure- und Laugenreservoire, *r 1—r 4* Reservoire und Mischgefäße für Halb- und Ganzfabrikate, *f 1—f 2* Einfüllvorrichtung für Ballons, *g* Heißwasserreservoir, *h 1—h 2* Rohholzgeist-Lagerreservoire.

und ist dabei hervorzuheben, daß kleine Anlagen meistens nicht befriedigend arbeiten. Der in Bassinwagen bezw. in Fässern ankommende Rohholzgeist (s. Fig. 27) wird mittels komprimierter Luft direkt aus den Bassinwagen

oder aus den Fässern durch entsprechende Pumpenanlagen nach einem Tank befördert und hier vielfach auf eine Konzentration von 50 bis 60% gebracht, um die Versicherungsprämie herabzumindern. Von diesem Tank aus geschieht die Befüllung der Rektifizierapparate, von denen stets eine größere Anzahl vorhanden sein muß. Dieselben bestehen, wie alle Rektifizierapparate, aus eiserner oder kupferner Blase, kupferner Kolonne mit Sieben, Kondensator und Kühler, nur müssen dieselben in Anbetracht der sehr diffizilen Rektifikationsarbeit in allen ihren Teilen möglichst fehlerfrei und sauber ausgeführt sein. Bei dieser Art der Rektifikation ist es besonders erforderlich, nicht zu kleine Blaseninhalte zu nehmen und dieses gilt vor allem für den ersten Abtrieb des Rohholzgeistes. Der erste Abtrieb hat hauptsächlich den Zweck, die Hauptmenge der noch im Rohprodukt vorhandenen Öle abzuscheiden und gleichzeitig das Destillat in zwei Hauptgruppen zu zerlegen, die sich im wesentlichen durch ihre Mischbarkeit mit Wasser und ihren Acetongehalt charakterisieren. Nach Befüllung der Blasen mit dem Rohholzgeist wird der Blaseninhalt durch Zuführen von heißem Kondenswasser auf ca. 30 bis 40% eingestellt und alsdann je nach der vorliegenden Holzgeistqualität pro cbm 20 bis 30 Liter Kalkmilch zugegeben. Das Zufüllen dieser Kalkmilch geschieht mittels Kalkmilchelevators.

Zuerst tritt aus dem Apparat ein Produkt aus, welches sich durch seinen Geruch ganz unzweideutig als Acetaldehyd charakterisieren läßt. Der erste Ballon pflegt meistenteils 93 bis 94% zu zeigen, und läuft gewöhnlich etwas bläulich gefärbt aus dem Apparat ab. Diese Farbe kommt vom Kupfer her, welches infolge der Anwesenheit von Ammoniak und Aminen in den ersten Teilen des Destillates in Lösung gegangen ist. Diese Ammoniakreste begleiten die Destillate noch eine ganze Zeit lang, ehe sie völlig verschwinden. Bei der ersten Rektifikation strebt man dahin, bereits die Hauptmenge des Acetons in die Anfangsdestillate überzuführen und richtet danach den Wasserzufluß zum Kondensator ein, welcher in dieser Periode relativ warm gehalten wird. Der die Apparate bedienende Destillateur prüft nun die einzelnen ablaufenden Ballons auf ihren Acetongehalt mittels Natronlauge. Die Operation wird in der Weise ausgeführt, daß man 10 ccm Alkohol mit 20 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,3 in einem graduierten Schüttelcylinder kräftig durchmischt und diese Mischung dann der Ruhe überläßt. Dabei scheidet sich die vorhandene Acetonmenge fast quantitativ in Form einer oben schwimmenden Schicht ab. Sobald völlige Klärung eingetreten ist, liest der Arbeiter die oben abgeschiedenen ccm ab und findet durch Multiplikation mit 10 den Acetongehalt in Volumprozenten. Die ersten Ballons pflegen einen sehr hohen, oftmals bis an 60% und noch höher kommenden Acetongehalt zu zeigen. Jeder Ballon wird vom Arbeiter in ein Betriebsbuch eingetragen, welches Rubriken für die Blasennummer, Operations-

nummer, Datum, Nettogewicht und entsprechende Qualitätsbezeichnungen, wie z. B. den ermittelten Acetongehalt enthält.

Alle Ballons, welche bis ungefähr 8% Aceton abscheiden, werden für eine besondere Einlagecharge angesammelt, alle weiter folgenden Destillate mit geringerem Acetongehalt, welche meistens mit Wasser blank mischbar sind und einen Acetongehalt von 3 bis 1% und darunter aufweisen, bilden wiederum eine besondere Gruppe von Destillaten, welche beim zweiten Abtrieb schon Reinmethyl gewinnen lassen. Die mit Natronlauge auf Aceton anzustellende Probe versagt, sobald der Acetongehalt unter 1% zurückgeht und dient alsdann die Mischbarkeit mit Wasser, sowie die Anzeige der Spiritusspindel dem Arbeiter als Orientierungsmittel über den richtigen Verlauf der Operation. Am Ende derselben verliert das Destillat seine Mischbarkeit mit Wasser und ebenso geht die Prozentigkeit der Destillate allmählich zurück. Es treten dann ganz ähnliche Nachläufe aus dem Apparat aus, wie diese schon von der Rohacetonrektifikation bekannt sind, welche also auf Zusatz von Wasser Öle abscheiden. Die letzten Teile der Fabrikation treten milchig aus dem Apparat aus und bestehen aus einem emulsionsartigen Gemisch von Öl und Wasser. In diesen schwachprozentigen Anteilen ist die Hauptmenge des im Rohholzgeiste enthalten gewesenen, im Wasser löslichen Allylalkohols enthalten und zwar in den Fraktionen, welche unter 90% aus dem Apparate austreten.

Der erste Abtrieb liefert also der Hauptsache nach folgende Fraktionen:

1. acetonhaltige Vorläufe von 60 bis 8% Aceton;
2. acetonhaltige, hochprozentige Mittelläufe, mit Wasser blank mischbar von 7 bis 1% Aceton;
3. hochprozentiger Mittellauf, mit Wasser nicht blank mischbar;
4. allylhaltige Nachläufe unter 90%;
5. ölhaltige Nachläufe.

Man fraktioniert solange in Ballons, bis man von jeder einzelnen Qualität genügende Einlagechargen für die Weiterverarbeitung resp. für die Weiterrektifikation zusammen hat. Da es beim Ausbringen von reinem Methylalkohol lediglich auf ein recht gutes und sachgemäßes Sortieren der Destillate ankommt, so ist es ganz allgemein üblich, dieselben in kleinen Fraktionen aufzufangen, wozu Glasballons noch die besten Hilfsmittel darstellen. Jeder Ballon bekommt ein Schild, auf welchem sich das Signum des Rektifizierapparates, die laufende Operationsnummer auf diesem Apparat, sowie die Nettogewichte verzeichnet finden. An Hand dieser Zahlen, sowie der Aufzeichnungen des vom Arbeiter zu führenden Betriebsbuches werden dann von den täglich abfallenden Destillaten diejenigen Fraktionen herausgesucht und zusammengestellt, welche genügend gleichmäßige Zusammensetzung haben, um einer gemeinschaftlichen Rektifikation unterworfen werden zu können. Gerade bei der Methylrektifikation gilt es

als erste Grundlage, nur immer gleiches mit gleichem zusammen zu bringen und weiter zu verarbeiten. Wird dieser Grundsatz nicht genügend beobachtet und die Einlagechargen auf gut Glück zusammengestellt, so wird es schwer oder kaum gelingen, befriedigende Methylausbeuten zu erlangen. Sobald sich von einzelnen Fraktionen eine genügende Einlagecharge angesammelt hat, werden die Fraktionen an Hand des Buches extrahiert und die Arbeiter holen sich dann aus dem Ballonpark die bezeichneten Ballons zusammen. Die beim ersten Abtrieb erhaltenen acetonreichen Destillate (von 8 bis 60 %) werden einer gemeinschaftlichen Rektifikation unterworfen. Bei dieser Operation wird die Einlage in der Weise verdünnt, daß auf 200 % kg Alkohol 100 kg Wasser kommen und außerdem setzt man der Blaseneinlage soviel Schwefelsäure zu, daß die vorhandenen Ammoniakverbindungen und Pyridinbasen gesättigt werden und auch noch ein kleiner Überschuß an Schwefelsäure verbleibt. Wegen dieses Säurezusatzes ist es erforderlich, den Abtrieb in kupfernen resp. eisernen aber mit Blei ausgelegten Blasen vorzunehmen.

Denaturierungsholzgeist. Aus diesem Abtrieb resultiert alsdann ein Destillat, welches seiner Hauptmenge nach als Denaturierungsholzgeist verwendet wird.

Die Operation wird in der Weise ausgeführt, daß man anfangs zum Kondensator nur mäßig Wasser gibt und den Wasserzufluß erst verstärkt, also im Apparat unter gewissem Druck arbeitet, sobald das Destillat hell und mit Wasser klar mischbar ist. Der dritte Ballon pflegt schon meist von genügender Reinheit zu sein, um in das Mischreservoir für Denaturierungsholzgeist zu gelangen. Auch hier benutzt man die Natronlauge zum Sortieren der Ballons und zwar können alle Fraktionen, welche mit Wasser klar mischbar sind und einen Acetongehalt von 5 bis 80 % aufweisen, verwandt werden. Dabei dient weiter für Beurteilung der genügenden Reinheit der Destillate die Färbung, welche der Holzgeist beim Schütteln mit Natronlauge zeigt. Derselbe soll sich mit der Natronlauge nicht intensiv färben.

Die Destillate gelangen nun soweit in das Mischreservoir für Denaturierungsholzgeist, als sie noch mit Wasser fast blank mischbar sind und einen nicht zu niedrigen Acetongehalt aufweisen, damit dann die Gesamtmenge des Destillates, gemischt mit den entsprechenden Partien der Nachlaufprodukte, nicht unter 30 % Acetongehalt zu stehen kommt und die steueramtlich vorgeschriebene Mischbarkeit mit Wasser noch aushält.

Die Steuerbehörde verlangt vom Denaturierungsholzgeist, daß er mindestens 30 % Aceton enthält (siehe die Prüfungsvorschriften auf Seite 219) und dabei mit der Spiritusspindel gemessen einem Gesamtgehalt von ca. 90 % Tralles entspricht.

Es ist ganz unmöglich, an dieser Stelle noch detailliertere Angaben über die Sortierung zu machen, da sich dieses fast für jeden Betrieb anders

gestaltet und es Sache der praktischen Erfahrung ist, zu entscheiden, in welcher Weise die bei den einzelnen Rektifikationen abfallenden Destillate zu verwenden sind. Der aufmerksame Betriebsleiter wird nach kurzer Zeit des regelrechten Betriebes bald erkennen, welche Partien noch lohnend auf Methylalkohol aufgearbeitet werden können und welche rationeller dem Denaturierungsholzgeist zugeführt werden müssen. Immer ist dabei aber im Auge zu behalten, soviel wie möglich Methylalkohol herauszuschlagen und dabei alle resultierenden Destillate zum mindesten soweit zu reinigen, daß dieselben unbedenklich dem Denaturierungsholzgeist untergemischt werden können, ohne daß dessen Qualitätsbeschaffenheit dadurch leidet.

Reinmethyl. Diejenigen Anteile, welche beim ersten Abtrieb einen Acetongehalt von 7 — 1 % aufweisen und ihrer Hauptmenge nach mit Wasser blank mischbar sind, stellen das Rohmaterial für das Ausbringen an reinem Methylalkohol dar. Nach Ansammlung einer dem Blaseninhalt entsprechenden Charge werden diese Ballons gut sortiert eingefüllt und zwar wird bei dieser Rektifikation eine Verdünnung des Blaseninhaltes im Verhältnis von 1 : 2 vorgenommen, also mit anderen Worten der Methylalkohol aus einer 30prozentigen Lösung fraktioniert. Bei dieser Operation hat sich ein Zusatz von Natronlauge gut bewährt. Dieselbe scheint in erster Linie noch vorhandene phenolartige Körper zu binden und aldehydartige Produkte wie Furfurol etc. zu verharzen, ev. vorhandenes Methylacetat zu spalten und auch sonst in unbekannter Weise reinigend zu wirken. Die Zusatzmengen dieses Produktes sind in den einzelnen Betrieben sehr verschieden und schwanken zwischen 1—3 %, wobei natürlich auch die Konzentration der verwandten Lauge eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Auch bei der Fraktionierung dieser Einlagequalität ist es erforderlich, bei Betriebsbeginn möglichst ohne Druck im Apparat zu arbeiten, damit das im Blaseninhalt noch vorhandene Aceton durch einen intensiven Rückfluß nicht an seinem Austritt behindert wird.

Anfangs wird die Qualitätsbemessung der Destillate ebenfalls wieder durch Schütteln mit Natronlauge durchgeführt. Sobald diese Prüfung einen Acetongehalt auch nach längerem Stehen der Schüttelprobe nicht erkennen läßt, muß man zur quantitativen Acetonbestimmung übergehen, welche im Betriebe am besten nach Messinger ausgeführt wird. Diese Art der Acetonbestimmung ist auf Seite 213, 224 des näheren erörtert. Sobald man einige Praxis hat, sind diese quantitativen Bestimmungen nicht mehr notwendig, sondern man erkennt die vorhandenen Acetonmengen deutlich schon bei der qualitativen Prüfung an der Menge des entstehenden Jodoformniederschlags und trifft hiernach die weiteren Dispositionen. Sobald diese Probe einen unter 0,1 % Aceton liegenden Gehalt angibt, wird der Wasserzufluß zum Kondensator verstärkt.

Es folgt alsdann ein Reinmethyl, welches den auf Seite 226 beschriebenen Handelsansprüchen genügt, also unter 0,1 % Aceton enthält,

vollständig wasserhell, neutral und von reinem Geruch ist, sowie die Schwefelsäure-, Permanganat- und Bromprobe und den Siedepunkt aushält. Sobald einmal dieses Produkt vom Apparat kommt, wird die Operation möglichst unter den gleichen Bedingungen zu Ende geführt und alsdann die einzelnen Ballons einer Qualitätsprobe unterzogen.

Alle probehaltigen Destillate gelangen in das Sammelreservoir für Reinmethyl, während die übrigen Fraktionen in den Betrieb zurückkommen und je nach ihrer Qualitätsbeschaffenheit mit bereits vorhandenen, ähnlichen Destillaten anderer Operationen weiteren Rektifikationen unterworfen werden. Dieses wird solange in ständigem Kreislaufe fortgesetzt, bis am Ende nur Reinmethyl und Denaturierungsholzgeist resultieren, wobei als Abfallprodukte lediglich nur die im Rohholzgeist enthaltenen Holzöle auftreten.

Allylalkohol. Wir haben also gesehen, in welcher Weise die an Aceton hochprozentigen Destillate des ersten Abtriebes an Rohholzgeist aufgearbeitet werden und ebenso der wenig acetonhaltige Mittellauf. Zwischen diesen und dem Nachlauf pflegen Destillate aufzutreten, welche noch hochprozentig sind, sich aber mit Wasser nicht blank mischen; diese werden ebenfalls gesondert einer Rektifikation unterworfen, meistens unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, wobei dann die Hauptmenge wiederum als brauchbare Destillate resultiert. Es blieben dann nur die unter 90 % enthaltenden Nachlaufprodukte übrig. Dieselben enthalten als wichtigen Bestandteil Allylalkohol. Von dem Denaturierungsholzgeist wird verlangt, daß derselbe eine gewisse Menge Bromlösung zu entfärben vermag. Dieses Entfärbungsvermögen ist lediglich eine Reaktionserscheinung des Allylalkohols, welcher mit Brom Additionsprodukte eingeht. Die Nachläufe werden durch Waschen von Öl befreit und alsdann einer erneuten Rektifikation meistens unter Zusatz von Schwefelsäure unterworfen. Die Rektifikation bezweckt, die Nachläufe in eine solche Form überzuführen, daß dieselben den bei der ersten Rektifikation der Rohholzgeistvorläufe erhaltenen Fraktionen für Denaturierungsholzgeist beigemischt, die gesamte Stärke derselben nicht unter die steueramtlich beanspruchte Konzentration von ca. 90 % bringen, und die Mischbarkeit mit Wasser nicht stören.

Die Rektifikation dieser Nachläufe gehört zu den unangenehmsten Operationen der Holzgeistrektifikation, da die Arbeiter meist Augenentzündungen bekommen und häufig gewechselt werden müssen. Es lassen sich aber diese Übelstände fast beseitigen, wenn man das Luftrohr des Kühlers ins Freie ableitet und ebenso den Destillationsauslauf ins Freie führt. Aus diesem läßt man nun nicht direkt in die Ballons einlaufen, sondern erst in einen geschlossenen Behälter, der ebenfalls durch ein hoch geführtes Luftrohr entlüftet wird.

Der Arbeiter ist bei dieser Vorrichtung nur während des Abfüllens einer sehr geringen Belästigung ausgesetzt. Auch dieses kann man noch

vermeiden, wenn man das Destillat aus dieser Vorlage mittels Druckluft direkt in das Sammelreservoir entleert.

Im Durchschnitt zeigt das Destillat der allylhaltigen Nachläufe ca. 50 %. Dieselben werden einem Reservoir zugeführt, um von diesem aus den für Denaturierungsholzgeist bestimmten, in einem Mischreservoir befindlichen Hauptfraktionen soweit zugesetzt zu werden, daß die Gesamtmischung in bezug auf Acetongehalt, Allylgehalt, Mischbarkeit mit Wasser, Farbe und Konzentration den steueramtlichen Ansprüchen genügt.

Dieses wäre im großen und ganzen das Bild, wie sich die Holzgeistrektifikation abspielt.

Englischer Holzgeist. In manchen Fällen gilt es auch, ein drittes Produkt herzustellen, welches unter dem Namen „englischer Holzgeist" bekannt ist. Während das Reinmethyl, wie schon der Name sagt, einen fast reinen Methylalkohol darstellt, der deutsche Denaturierungsholzgeist ein Gemisch von Aceton, Methylalkohol und Allylalkohol repräsentiert, entspricht der sog. englische Holzgeist einer mittleren Zusammensetzung eines Gemisches dieser beiden.

Der englische Holzgeist wird bei der ersten Rektifikation des Rohholzgeistes erhalten, wobei nur alle nicht mit Wasser mischbaren Anteile in den Betrieb zurückkommen, und abermals bis zur Erlangung der blanken Mischfähigkeit, meistens unter Zusatz von H_2SO_4 rektifiziert werden müssen. Die an den englischen Holzgeist gestellten auf Seite 222 genau angegebenen Ansprüche erfordern es, daß die Bestandteile des Rohholzgeistes fast alle im fertigen Produkt verbleiben und auch nur wenig Methyl weggenommen werden kann.

Aus diesen Andeutungen der Herstellung des englischen Holzgeistes ergibt sich, daß die Fabrikation eine einfachere ist und infolgedessen auch die Leistung der einzelnen Apparate bez. der Anlage eine relativ größere, wenn auf englischen Denaturierungsholzgeist gearbeitet wird.

Ausführung der Fabrikation. Der ganze Fabrikationsgang gestaltet sich auf Grund der in Fig. 27 gegebenen Zeichnungen ungefähr in der folgenden Weise. Der im Tank befindliche Rohholzgeist wird mittels Pumpe in den Rektifizierapparat geführt, wo er die erste Rektifikation durchzumachen hat. Die zur Destillation erforderliche Menge Kalkmilch wird mittels eines Kalkmilchelevators zugesetzt. Die Destillate werden in Ballons aufgefangen und auf einen bestimmten Platz auf dem Fabrikhof abgefahren. Jede der vorhandenen Blasen bekommt für ihre Destillate eine bestimmte Stelle dieses Platzes. Nachdem sich eine genügende Ballonanzahl angesammelt hat, um eine Einlagecharge nach der vorhergehend beschriebenen Weise zusammenzustellen, beginnt man mit der zweiten Rektifikation und setzt dieses fort, wie vorher beschrieben. Alle Destillate kommen, blasenweise geordnet, auf den Ballonpark auf Lager und der Betriebsleiter extra-

hiert täglich diejenigen Ballons, welche aus der Fabrikation als fertige Produkte ausscheiden oder welche einer nochmaligen Rektifikation unterworfen werden müssen, wobei immer nur Gleiches mit Gleichem zusammen gebracht wird. Der Arbeiter erhält eine Aufzeichnung dieser Ballons und sortiert dieselben hiernach aus dem Ballonpark aus. Der reine Methylalkohol kommt in ein Sammelbassin, die für Denaturierungsholzgeist bestimmten Anteile ebenfalls in ein Sammelreservoir und gleichfalls die zur Zumischung bestimmten allylhaltigen rektifizierten Nachläufe.

Sobald die Reservoire befüllt sind, werden dieselben in die Versandgefäße abgelassen, wozu in den meisten Fällen verzinnte resp. verzinkte Eisenblechfässer von 500 bis 600 l Inhalt dienen. Nachdem das Reservoir für Denaturierungsholzgeist genügend gefüllt ist, wird der Inhalt desselben auf seine Qualitätsbeschaffenheit geprüft, welche sich auf den Acetongehalt, die Konzentration und auf das Bromentfärbungsvermögen erstreckt. Aceton ist in der Regel mehr enthalten, als die Steuerverwaltung fordert, ebenso pflegt die Konzentration eine höhere zu sein, dagegen zeigt das Gemisch niemals den von der Steuerverwaltung verlangten erforderlichen Grad der Bromentfärbungsfähigkeit, d. h. also, der Allylgehalt steht hinter den Anforderungen zurück. Nachdem man diese Faktoren festgestellt hat, setzt man von den bereits erwähnten, in einem etwas höher stehenden Reservoir befindlichen Allylfraktionen soviel zu, bis die Maximalgrenze der zulässigen Bromentfärbungsfähigkeit erreicht ist. Dieses pflegt man zunächst mit kleinen Portionen festzustellen und mischt nach dem Ausfallen dieser Versuche dem Denaturierungsholzgeist entsprechende Allylfraktionen zu und danach die erforderliche Menge Wasser, damit das Produkt nicht stärker aus der Fabrik geht, wie dies gerade erforderlich ist. Bei der endgültigen Verdünnung des Denaturierungsholzgeistes ist auf die Feststellung des Acetongehaltes und ebenso des endgültigen Bromentfärbungsvermögens Rücksicht zu nehmen.

Da diese Mischung stets in ziemlich großen Quantitäten ausgeführt wird, um ein möglichst gleichmäßiges Produkt dem Handel zuzuführen, und da das ganz gleichmäßige Durchmischen derartig großer Flüssigkeitsmengen — ca. 20 bis 30 cbm — nicht leicht ist, so baut man in diese Mischgefäße ein mechanisches Rührwerk ein. Luftrührwerke sind nicht statthaft, weil durch das Durchblasen von Luft nicht unerhebliche Verluste entstehen.

Damit die Neubefüllung der Blasen möglichst schnell vor sich geht, werden die einzelnen, einzufüllenden Fraktionen bereits während des Ganges des neu zu befüllenden Apparates in ein höher stehendes Reservoir zusammengepumpt und zwar in der Weise, daß man die Ballons in ein kleines, in die Erde eingelassenes Eisenreservoir entleert und daraus kontinuierlich in das Hochreservoir pumpt.

Sofort nach dem Abtrieb des Apparates und nachdem das rückständige Wasser aus demselben abgelassen ist, kann man aus diesem

Reservoir in kürzester Zeit die Neubefüllung vornehmen. Das hochprozentige Produkt ist dann durch Zusatz von Wasser auf die erforderliche Verdünnung zu bringen. Da bei den im Gebrauch befindlichen großen Blasenfüllungen nicht unerhebliche Wassermengen zur Verdünnung erforderlich sind, deren Anwärmung Zeit und Dampf kostet, so trifft man bei größeren und mittleren Rektifizieranstalten die Einrichtung, daß alles aus den Heizschlangen der verschiedenen Apparate abfließende Kondenswasser in ein besonderes Reservoir eintritt, und daß alsdann bei Neubefüllung der Blasen dieses heiße Wasser zum Verdünnen der Chargen eingedrückt wird.

Was nun die Anzahl der Apparate anbelangt, so hängt dieselbe in erster Linie von der Leistung der Kolonne ab. Es hat sich bei der Rektifikation des Holzgeistes herausgestellt, daß die qualitative Leistung von Kolonnenapparaten für Methylrektifikation hinter der Leistung von gleichgroßen Kolonnenapparaten bei der Spiritusrektifikation zurückbleibt. Über die Apparate selbst ist bereits früher gesagt worden, daß dieselben sehr exakt ausgeführt sein müssen.

Große Sorgfalt ist bei Anlage einer Methylrektifikation auf die Beschaffung des nötigen Kühlwassers zu legen, da bei Mangel an Kühlwasser ganz erhebliche Störungen im Betriebe eintreten. Die für den Betrieb erforderlichen Kühlwassermengen sind nicht unbedeutend; pro Apparat und pro Stunde, bei einer Leistung von 50 l stündlich, gebraucht man ca. 3 cbm Wasser. Ebenso ist zum ruhigen und gleichmäßigen Funktionieren einer Methylrektifikation eine ausreichende Dampfkesselanlage erforderlich, welche keine oder nur sehr geringe Druckschwankungen zeigen soll. Es haben sich die Cornwallkessel hierbei am besten bewährt.

Ausbeuten. Was nun die Rektifikationsausbeuten anbelangt, so hängen dieselben natürlich von der Beschaffenheit des Rohmaterials ab und sind Unterschiede zwischen deutschen, amerikanischen und österreichischen Rohholzgeist stets vorhanden. Die einzelnen Qualitäten selbst sind dagegen ziemlich gleichmäßig, zumal bei größeren Bezügen, und treten Unterschiede meist nur in dem Ölgehalte auf, welcher bald mehr, bald weniger groß ist. Die Hauptverluste, welche bei der Rektifikation entstehen, werden durch diese Öle gebildet und zwar tritt dieser Verlust am deutlichsten beim ersten Abtrieb des Rohholzgeistes auf, bei welchem durch diesen Ölabgang Verlustziffern von 6—8 % und noch mehr konstatiert werden können. Bei der weiteren Rektifikation treten natürlich derartige Verluste nicht mehr auf, sondern es entstehen dann nur die auch in anderen Industrien vorhandenen normalen Rektifikationsverluste, welche dadurch hervorgerufen werden, daß in den in der Blase zurückbleibenden relativ großen Wassermengen einige Prozentteile des betreffenden Alkohols verbleiben. Diese Verluste sind nicht groß und betragen bei rationell

geleitetem Betriebe ungefähr 1 %. Der Gesamtverlust, welcher bei der Rektifikation des Rohholzgeistes und allen weiteren Operationen bis zur Erlangung von reinem Methyl und Denaturierungsholzgeist entsteht, beträgt im großen Durchschnitt ca. 12 %, d. h. es gehen von 100 kg Holzgeist von 100 % 12 kg verloren, so daß eine Gesamtausbeute von 88 kg resultiert. Diese 88 kg setzen sich nun zusammen aus 60 kg Reinmethyl von 99 % und ca. 30 kg Denaturierungsholzgeist von 90 %. Es können aus 100 kg 100 prozentigem Holzgeist bei rationell geleitetem Betriebe als Endausbeute bis 60 kg Reinmethyl und 33 kg Denaturierungsholzgeist erhalten werden.

Alle anderen Methoden, welche vorgeschlagen wurden, um unter Umgehung des immerhin mühsamen Rektifikationsbetriebes Reinmethyl zu erlangen, haben sich bisher nirgends in der Praxis eingeführt, und in allen den Fällen, wo es versucht worden ist, mit Hilfe von Chemikalien die Herausschaffung des Acetons, durch Bindung desselben, zu erreichen, ist man doch wieder von diesen Versuchen abgekommen und zum Rektifikationsverfahren zurückgekehrt. Es gelingt wohl mit Hilfe von Chemikalien — z. B. Vermischen des Rohholzgeistes mit Natronlauge, behufs Abscheidung des in Natronlauge unlöslichen Acetons; oder mittels Bisulfit, oder Chlorkalk, oder schwefelsaurem Quecksilber — die Hauptmenge des Acetons zu entfernen, aber bei allen diesen Prozessen ist es ebenfalls unsicher, die letzten Spuren des Acetons, auf die es gerade ankommt, zur Abscheidung zu bringen, und alle diese Verfahren müssen schließlich doch zur Rektifikation greifen, um die letzten Acetonspuren sicher zu entfernen. Da es nun nicht die geringste Schwierigkeit bildet, mit Hilfe der Rektifikation die Hauptmenge des Acetons zu entfernen, so liegt in der Beseitigung der Hauptmenge durch Chemikalien allem Anschein nach kein Vorteil, und Tatsache ist es, daß die meisten der bestehenden Methylrektifikationsanlagen sich der systematischen Rektifikation zur Herstellung von reinem Methylalkohol bedienen und Chemikalien nur soweit zusetzen, als dieses zur Herstellung neutraler Destillate, zur Bindung von empyreumatischen Ölen und Phenolen und Verseifung vorhandener Ester erforderlich ist.

Wird die Rektifikation systematisch und mit der erforderlichen Umsicht und Erfahrung, sowie unter ständiger Kontrolle der Destillate durchgeführt, so bietet es keine Schwierigkeiten, einen Methylalkohol mit befriedigender Ausbeute in rationeller Weise herzustellen.

Häufig ist es auch schon versucht worden, die mit dem Betriebe verbundene Ballonarbeit abzustellen, aber dieses ist erst dann möglich, wenn der Betrieb einige Zeit im Gange ist und sich die rationellste Ausnutzung der einzelnen Destillate ergeben und man auch durch die tagtägliche Handhabung und Kontrolle derselben Merkmale gefunden hat, welche es dem Arbeiter ermöglichen, die einzelnen Fraktionen sofort

vom Auslauf des Kühlers ohne umständliche Untersuchung nach den entsprechenden Reservoiren zu leiten. Um diesen, allerdings bequemeren Modus ausführen zu können, sind aber reiche Erfahrungen des betreffenden Destillateurs erforderlich.

D. Weiterverarbeitung der Holzkohle und Briketts.

Die Holzkohle, wie sie bei der Verkohlung von Scheitholz resultiert, ist ohne weiteres ein leicht verkäufliches Produkt. Neben dieser großstückigen Kohle wird aber stets auch ein bestimmter Prozentsatz von Abfallkohle erhalten, welcher durch das Herausziehen der Kohlen aus den Retorten und durch den Kohlentransport innerhalb der Fabrik entsteht. Diese kleinstückige Kohle ist im Verhältnis zur großstückigen wenig bewertet und so sehen sich größere Holzdestillationen — denn nur solche verfügen über eine genügende Menge lohnend zu verarbeitender Abfallkohle — manchmal veranlaßt, eine höhere Bewertung dieses Produktes zu erstreben. Dieses gelang bisher durch die Überführung des Holzkohlenabfalles in Holzkohlenbriketts, wie solche zur Beheizung von Eisenbahnwagen, Innenräumen etc. vielfach zur Anwendung kamen, überhaupt für alle solche Fälle, bei denen Kohle ohne Geruch-, Ruß- und Rauchentwickelung zur langsamen Verbrennung gelangen sollte.

Diese Holzkohlenbriketts erzielten in früheren Jahren einen ganz erheblichen Preis, der oft das doppelte der Naturkohle betrug und es war also für einzelne Holzverkohlungen, welche noch in der Lage waren, Holzkohlenabfälle von andern Fabriken aufzukaufen, eine recht lohnende Beschäftigung, diese Brennbriketts herzustellen. Unterstützt wurde die Fabrikation durch die Spritindustrie insofern, als diese in früheren Zeiten einen erheblichen Verbrauch an Filterkohle hatte. Dieselbe mußte aus der großstückigen Kohle durch Brechen und darauffolgendes Aussieben aller der Teile, welche eine bestimmte Korngröße nicht aufwiesen, und Ausglühen derselben hergestellt werden. Dabei resultierten erhebliche Mengen nicht verkäuflicher Körnungen, welche aber in bester Weise als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Holzkohlenbriketts Verwendung finden konnten. Es war somit die Herstellung von Filterkohle und Holzkohlenbriketts unzertrennlich. Durch Verbesserungen in der Konstruktion der Spiritusraffinierapparate, sowie der Rektifizierverfahren ist der Verbrauch an Filterkohle bei uns mit den Jahren sehr zurückgegangen und ebenso verdrängten die Verbesserungen in der Beheizung der Eisenbahnwagen Schritt für Schritt die nach heutigen Begriffen primitive Beheizung durch Briketts, und es wird momentan der Bedarf der deutschen Eisenbahnverwaltungen an Briketts nicht mehr betragen als ca. 300 Waggons pro anno. Immerhin bildeten auch noch in den letzten Jahren diese bescheidenen Brikettproduktionen bei dem für die Briketts angelegten

Preise von 12 — 13 Mark pro 100 kg eine ganz lohnende Beschäftigung, die aber sehr unlohnend wurde, als plötzlich vor einigen Jahren die inzwischen verkrachte Kasseler Trebertrocknungsgesellschaft mit Briketts auf dem Markt erschien, welche zu Schleuderpreisen abgestoßen wurden, so daß der Preis derselben auf ca. 7 Mark und noch darunter anlangte, eine Bewertung, die den Fabrikanten nur noch einen geringen Nutzen abwirft, der nicht im Verhältnis steht zu den Unannehmlichkeiten, welche der höchst unsaubere Brikettierungsbetrieb mit sich bringt. Wie bekannt, erstrebte die A.-G. für Trebertrocknung das schon so oft vergeblich gesuchte Ziel der rationellen Verkohlung von Holzabfällen und hoffte dieses Ziel durch Ankauf der schon früher besprochenen Bergmannschen Patente zu erreichen. Es entstanden in schneller Aufeinanderfolge eine große Anzahl von Fabriken, welche nach dem Bergmannschen Patente Holzabfälle zu verwerten suchten. Bald stellte sich aber nach Inbetriebnahme dieses Verfahrens heraus, daß keine transportfähige Holzkohle aus den vorher brikettierten Spähnen erhalten werden konnte, so daß sich die Gesellschaft auf einmal einer Unmasse von Holzkohlenklein gegenüber sah, für welches Verwertung erst geschaffen werden mußte. Dieses Produkt schien nun für die Herstellung von Bahnbriketts wie geschaffen, und es entstanden einige Fabriken, welche sich auf diese Produktion warfen und naturgemäß den Preissturz hervorriefen, welcher sich auch heute noch nicht erholt hat, so daß diese ganze Fabrikation momentan wenig lohnend ist, zumal dann nicht, wenn man erst großstückige Holzkohle vermahlen soll.

Die Fabrikation dieser Holzkohlenbriketts unterscheidet sich wesentlich von der Brikettierungsart der Braunkohlen- oder Steinkohlenbriketts. Diese letzteren werden lediglich aus der betreffenden gepulverten Kohle durch starkes Pressen hergestellt, meistens ohne Zusatz, wenn das Bitumen der betreffenden Kohle für die Brikettierung ausreicht. Die Holzkohlenbriketts dagegen erhalten Zusätze, welche sich hauptsächlich aus Natronsalpeter und Stärkekleister zusammensetzen. Letzterer hat den Zweck, die Bindung der Kohleteilchen zu bewirken, während dem Salpeter lediglich die Rolle des Sauerstoffüberträgers zukommt, damit die Holzkohlenbriketts ihrer besonderen Bestimmung gemäß ohne künstliche Luftzuführung rauchlos und geruchfrei verbrannt werden können.

Die Fabrikation wird in der Weise ausgeführt, daß zunächst die zu verarbeitende Holzkohle unter Verwendung von Schüttelsieben pulverisiert wird. Das gesiebte Produkt kommt dann in Feinmühlen, von denen verschiedene Konstruktionen in Anwendung sind. Dem so erhaltenen Holzkohlepulver werden in besonderen Mischmaschinen Natronsalpeter und Stärkekleister zugemischt und dann die ganze Masse den Kollergängen zugeführt, welche die endgültige Mahlung und Mischung herbeiführen.

Nach Passierung von Auflockerungswalzwerken kommt das Mischprodukt in die Holzkohlenpressen, welche die eigentliche Brikettierung

ausführen. Die Größe dieser Pressen ist sehr verschieden. Gewöhnlich liefern dieselben ca. 10000 Stück Steine pro Tag von 0,3 — 0,5 kg Gewicht. Die gepreßten Steine werden (meistens von Mädchen) abgenommen und auf bereitstehende Etagenwagen zur Nachtrocknung aufgestapelt, welche alsdann in Trockenkanäle eingeschoben werden. Die Wagen sind aus Flacheisen angefertigt und ungefähr $1^1/_2$ m lang, 1 m breit und 1,3 m hoch. Dieselben tragen 5 Etagen, welche aus Drahtgeweben oder gelochten Blechen gebildet sind. Auf diese Platten werden die Briketts vorsichtig aufgeschichtet und dieselben dann in die Trockenkanäle geführt. Letztere stellen gemauerte lange Gänge dar, welche an beiden Seiten durch Türen verschlossen sind und innen durch Rippenrohre auf 50 — 70 ° erwärmt werden können. Gewöhnlich vereinigt man verschiedene derartige Trockenkanäle zu einem System und trocknet anfangs bei niederer Temperatur, um allmählich auf die Endtemperatur zu gelangen, indem man die Kohlenwagen in bekannter Weise von einem Kanal zum andern überführt. Links und rechts vor diesen Kanälen befinden sich Gleise mit Drehscheiben zum leichten Transport der Wagen. Die Kanäle müssen gut entlüftet sein, da sonst wegen Ansammlung der Brüden der Trockenprozeß nur langsam vor sich geht. Häufig kommt es auch vor, daß eine Entzündung der Kohle eintritt und muß natürlich die erforderliche Beobachtung stattfinden, damit Brände nicht entstehen können.

Die fertigen Briketts werden untersucht, ob sie in bezug auf Brenndauer und Ascherückstand den eingegangenen Verpflichtungen genügen, und wenn dieses der Fall ist, werden dieselben direkt vom Wagen in kleinere Kästen eingeschichtet, in denen der waggonmäßige Versand der Briketts stattfindet. Die ganze Anlage ähnelt den Brikettierungsanstalten für Stein- und Braunkohle und hängt die Rentabilität der Arbeit vielfach von der maschinellen Einrichtung ab.

Die Herstellung von Holzkohlenbriketts nach dem Verfahren von Heidenstam oder nach den Vorschlägen von Ingenieur Bühler (Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 1900, Heft 26, Seite 642) ist schon an früherer Stelle besprochen worden und sei nur daran erinnert, daß diese Art der Briketts keine Salpeter- und keine Kleisterzusätze erhalten, sich also ihrer Zusammensetzung nach mehr der Naturkohle anschließen. Ob es gelingt, diese Brikettart für industrielle Zwecke zu annehmbaren Preisen liefern zu können, ist eine Frage, welche erst noch der sicheren Beantwortung bedarf, und wäre es nur im Interesse der rationellen Verwertung der Holzkohlenabfälle zu wünschen, daß diese Holzkohlenbriketts den an sie gestellten Erwartungen entsprechen.

VIII.

Analytischer Teil.

Nutzen der Analyse und Arbeitsfeld. Wie in allen Gebieten der technischen Chemie, so hat sich auch in der Holzverkohlung die analytische Überwachung des Betriebes und die Untersuchung der aus- und eingehenden Produkte in bester Weise bewährt. Während in früheren Zeiten die Holzverkohlung in rein empirischer Weise, ohne jede wissenschaftliche Aufsicht durchgeführt wurde, hat es der Konkurrenzkampf mit sich gebracht, dem Ausbringen an Produkten die höchste Aufmerksamkeit zu widmen und die Fabrikate selbst in Qualitäten zu liefern, die hinter denen der Konkurrenz nicht zurückstehen und deren Herstellungskosten auf Minimalsätze zurückgedrückt sind.

Diese Verhältnisse haben dem Chemiker auch die Holzverkohlungsindustrie erschlossen, und die dadurch erzielten Erfolge haben veranlaßt, daß jetzt fast jede Anlage ein Laboratorium besitzt und Fachleute darin beschäftigt.

Wenden wir uns nun den analytischen Arbeiten zu, welche in der Holzverkohlungsindustrie und in der Aufarbeitung der Destillate zu Ganz- und Halbfabrikaten zu leisten sind, so kommen folgende Rohmaterialprüfungen in Frage:

A. 1. Holz,
2. Brennmaterialien,
3. Kalk,
4. Schwefelsäure,
5. Schmieröle.

Außer diesen Rohmaterialien müssen die Handelsprodukte vor Abgang aus der Fabrik einer chemischen Untersuchung auf ihre Qualitätsbeschaffen-

heit unterzogen werden und zwar erstreckt sich diese Prüfung hauptsächlich auf folgende Produkte:

B. 1. holzessigsaurer Kalk,
2. Holzessig,
3. Aceton,
4. Essigsäure,
5. Holzgeistprodukte,
   a) Rohholzgeist,
   b) Denaturierungsholzgeist,
   c) englischer Holzgeist,
   d) Reinmethyl.

A. Rohmaterialienprüfung.

Die chemische Untersuchung der sub A genannten Rohmaterialien erstreckt sich nur auf die Prüfung von Kalk und Schwefelsäure, während Analysen von Heizmaterialien und die chemische Analyse des Holzes nur in einzelnen Fällen vorkommen werden und durchaus nicht als täglich auszuführende Betriebsanalysen gelten können.

Zur Beurteilung des Holzes auf seine Ergiebigkeit an Destillaten ist eine chemische Untersuchung nur soweit nützlich, als sich dieselbe auf den Wasser- und Cellulosegehalt des Holzes erstreckt, aber auch diese Prüfung ist für die Praxis sehr wenig nutzbringend, weil es recht schwierig ist, von einer bestimmten Menge aufgestapelten Scheitholzes eine wirklich gute Durchschnittsprobe zu erzielen. Zur Beurteilung des Holzes gibt es nur einen Weg und dieser besteht in langjährigen Erfahrungen, verbunden mit dem unausbleiblich gezahlten Lehrgeld.

Was nun weiter die Analyse der Heizmaterialen anbelangt, so muß dieselbe bei einem rationell geleiteten Betriebe anläßlich der Dampfkesselkontrolle oder Aufstellung einer Wärmebilanz des Betriebes durchgeführt werden. Aber auch diese Operation kommt nur relativ selten vor, so daß man dieselbe nicht als gebräuchliche Arbeit im analytischen Laboratorium einer Holzdestillationsanlage ansehen kann, ebensowenig die Analyse der Rauchgase. Obgleich derartige Untersuchungen ab und zu erforderlich sind, um jede Brennmaterialverschwendung zu vermeiden und mit dem geringsten Quantum Heizmaterial auszukommen, so trifft man in den Holzdestillationslaboratorien doch nur selten die Einrichtung, welche zur Heizwertbestimmung von Brennmaterialien erforderlich ist, und man zieht es aus Gründen der Billigkeit vor, derartige Analysen von Laboratorien ausführen zu lassen, welche sich auf diesem Gebiete spezialisiert haben und diese Untersuchungen viel billiger ausführen, als man das selbst kann. Ich sehe aus diesem Grunde und um unnötige Erweiterungen zu

vermeiden von der Wiedergabe dieser als bekannt vorausgesetzten Untersuchungsmethoden ab.

Es bleiben daher außer den Schmiermaterialien, welche höchst selten in einem Holzverkohlungslaboratorium zu prüfen sind, nur Kalk und Schwefelsäure übrig, welche einer analytischen Untersuchung zu unterziehen sind.

a) Die Bewertung des gebrannten Kalkes.

Der Ätzkalk (*CaO*) findet in der Holzverkohlung hauptsächlich Anwendung zum Neutralisieren des Holzessigs, behufs Herstellung von grauem holzessigsaurem Kalk. Außerdem dienen noch kleinere Quantitäten als Zusatzmittel bei der Rektifikation des Holzgeistes.

Der erstgenannte Hauptzweck erfordert naturgemäß einen möglichst reinen Ätzkalk und muß derselbe in erster Linie der Bedingung genügen, tunlichst frei von Magnesia zu sein, weil die Gegenwart von Magnesia die Ausbeuten insofern herabdrückt, als 1 Teil Essigsäure ca. 1,31 Teile essigsauren Kalk, aber nur ca. 1,18 Teile essigsaure Magnesia liefert.

Außer Magnesia darf der Kalk nur wenig in Essigsäure unlösliche Teile, wie Ton und Sand enthalten, da diese Stoffe bei der Herstellung von essigsaurem Kalk durch Vermehrung des Preßschlammes merkliche Verluste hervorrufen und außerdem durch das erforderliche Nachwaschen eine unnötige, vermehrte Verdampfungskosten herbeiführende Verdünnung der Kalklauge verursachen.

Einen größeren Gehalt an Magnesia bezw. Ton erkennt man schon an der Art und Weise, wie sich der Kalk mit Wasser löscht, da beide einen „mageren Kalkbrei“ ergeben.

Da diese Erscheinungen sehr gut eine Beurteilung in Bezug auf Magnesiaanwesenheit zulassen, und die vorhandenen unlöslichen Bestandteile leicht beim Lösen einer Kalkprobe in verdünnter Salzsäure bezw. Essigsäure abzuschätzen sind, so begnügt man sich meistens mit diesen Proben, welchen der Kalk vor der „Einsumpfung“ unterworfen wird.

Hat man sich so von der Abwesenheit gröberer Verunreinigungen überzeugt, so pflegt man gewöhnlich mit einer in bestimmtem Verhältnis mit Wasser abgelöschten Menge Kalk noch eine aräometrische Bestimmung mittels eines Beaumé-Aräometers vorzunehmen und an der Hand der unten folgenden Tabelle den Gehalt an *CaO* zu kontrollieren.

Man wiegt 100—150 g Ätzkalk genau ab, löscht diesen mit Wasser, und sobald der Zerfall in weichen Kalkbrei eingetreten ist, spült man in eine Literflasche und füllt schließlich zur Marke auf.

Nach gutem Umschütteln füllt man in einen nicht zu engen Spindelcylinder, senkt das Aräometer ein und liest (bei 15°), ehe die Kalkmilch sedimentiert, schnell ab.

Kalkmilch-Tabelle.

Grade Béaumé	CaO im l g	Gewicht von 1 l g	Grade Béaumé	CaO im l g	Gewicht von 1 l g
1	1007	7,5	16	1125	159
2	1014	16,5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

Ein unreiner Kalk wird sich durch diese schnell auszuführenden Proben sicher verraten, und hat man es dann in der Hand — wenn dies erforderlich sein sollte — eine intensivere Prüfung vorzunehmen.

Quantitative Kalkanalyse. Diese erstreckt sich auf:

1. Wassergehalt, ermittelt durch gelindes Glühen im Platintiegel, wobei jedoch eventuell vorhandene Spuren organischer Substanz und ebenso ein eventueller Kohlensäuregehalt mit als Wasser in Rechnung kommen.
2. Unlösliches. 1 g Ätzkalk wird in Salzsäure gelöst, der Rückstand ausgewaschen und getrocknet.
3. Acidimetrische CaO-Bestimmung. Bestimmung des CaO und der MgO auf maßanalytischem Wege. 200 g eines guten Durchschnittsmusters des Ätzkalkes werden abgelöscht und zum Liter aufgefüllt, und davon wiederum 100 ccm auf 500 ccm aufgefüllt. Davon werden 25 ccm = 1 g Ätzkalk abpipettiert und unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{1}$ Salzsäure unter tropfenweisen Zusatz derselben titriert bis die Rosafarbe eben verschwunden ist. In diesem Momente ist vorhandener kohlensaurer Kalk noch nicht angegriffen, ebenso etwa vorhandene kohlensaure Magnesia.

Da die Magnesia fast immer in Form von kohlensaurer Magnesia vorhanden ist, und diese dasselbe Verhalten zeigt wie $CaCO_3$, so genügt in fast allen Fällen die acidimetrische Bestimmung des CaO in der beschriebenen Form zur Beurteilung der Kalkqualität, weil $CaCO_3$ und $MgCO_3$ nicht mit titriert werden.

Maßanalytische *Mg*-Bestimmung. Der genaue *Mg*-Gehalt wird gewichtsanalytisch nach der bekannten Methode bestimmt. Für die vorliegende Aufgabe kann man sich aber auch mit Vorteil einer maßanalytischen Methode bedienen, indem man zunächst die Gesamtalkalität bestimmt und dann in einer zweiten Probe den Kalkgehalt nach der maßanalytischen Methode von Mohr, welche in folgender Weise ausgeführt wird: 25 ccm einer auf ca. 0,2 % Ätzkalkgehalt verdünnten Kalkmilch werden in einem graduierten Kolben mit 25 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure versetzt und dann tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt. Darauf erhitzt man zum Sieden und füllt nach dem Erkalten zur Marke (200 ccm) auf. Nach dem Durchschütteln wird durch ein trockenes Filter filtriert, und alsdann 100 ccm des blanken Filtrates nach Zusatz von ca. 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 60° C gebracht und mit Chamäleonlösung, deren Wirkungswert gegen die angewandte $\frac{n}{10}$ Oxalsäure bekannt ist, zurücktitriert.

Die verbrauchten ccm Kaliumpermanganatlösung werden von den angewandten 25 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure im Verhältnis ihres Wirkungswertes abgezogen und dann in der Differenz die an Kalk gebundene Oxalsäuremenge gefunden: 1 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure = 0,0028 *CaO*.

Da durch die vorausgegangene acidimetrische Bestimmung der Gesamtgehalt an *CaO* und *MgO* ermittelt ist, hat man nur nötig, den nach Mohr bestimmten Kalkgehalt in Abrechnung zu stellen, um aus der Differenz den *Mg*-Gehalt des vorliegenden Ätzkalkes zu erfahren.

b) Schwefelsäurebewertung.

Schwefelsäure findet im Holzverkohlungsbetriebe selbst nur eine sehr beschränkte Anwendung, dagegen stellt sie aber ein wichtiges Rohmaterial zur Herstellung von Essigsäure nach dem Schwefelsäureverfahren dar, und muß dieselbe für diesen Zweck eine möglichst hohe Konzentration haben. Die Kontrolle derselben läßt sich bei reinen Säuren sehr leicht durch genaue Ermittelung des spez. Gewichtes und Benutzung der von Lunge, Isler und Naef aufgestellten, weiter unten folgenden Tabellen ausüben.

Da aber die Tabelle nur für reine Schwefelsäure gilt, so kann dieselbe nicht ohne weiteres auf die mehr oder weniger unreinen Handelssäuren übertragen werden, welche infolge der stets vorhandenen Begleitprodukte, zumal in den höchsten Konzentrationen, welche für die Essigsäureindustrie überhaupt nur in Frage kommen, ein höheres spez. Gewicht aufweisen, als ihrem eigentlichen Säuregehalt entspricht. Man findet also

bei Anwendung der Tabellen, bezogen auf unreine Säuren, stets einen zu hohen Säuregehalt. Aus diesem Grunde und wegen der sehr wechselnden Beschaffenheit, welche die Fabrikate der verschiedenen Fabriken aufweisen, können die Tabellen bei unreinen Handelssäuren nur den Wert einer ersten Orientierung haben.

Es kommt noch hinzu, daß die Differenzen des spez. Gewichtes bei hochprozentigen Säuren überhaupt sehr geringe sind, so daß nur ganz genaue Bestimmungen des spez. Gewichtes zur Bewertung des Säuregehaltes zulässig und deshalb die meistens zur Schwefelsäurekontrolle benutzten Beauméspindeln nur zur Kontrolle innerhalb der Fabrik dienlich sind.

Das spez. Gewicht der Handelssäure wird außer von der vorhandenen H_2SO_4, durch die Anwesenheit von SO_2, $PbSO_4$ und eventuellen Stickoxyden in erhöhendem Sinne beeinflußt.

Acidimetrische Gehaltsermittelung. Für Verwendung der Schwefelsäure in der Essigsäurefabrikation sind alle vorhandenen nichtflüchtigen Bestandteile wie $PbSO_4$ ohne Belang, und kommt es bei der Beurteilung nur auf die Säuremengen an, welche Essigsäure aus ihrem Kalksalz in Freiheit setzen. Von den sauren Begleitprodukten der Schwefelsäure, welche das spez. Gewicht beeinflussen, und daher eine genaue aräometrische Bewertung der Schwefelsäure ausschließen, kommen fast nur die Stickoxyde und SO_2 in Frage, und da beide in hochkonzentrierten Säuren nicht zugegen sein können, so reicht bei Beurteilung der Schwefelsäure für den Essigsäureprozeß eine einfache acidimetrische Bestimmung der Handelssäure völlig aus.

Man wiegt 2 bis 3 g Schwefelsäure in einem geschlossenen Wägeglase ab und spült alsdann die Säure vorsichtig in eine Porzellan- bezw. Platinschale, und titriert nach dem Erkalten mit $\frac{n}{1}$ $NaOH$ unter Verwendung von Methylorange zurück, welches nur H_2SO_4 anzeigt.

Man findet so den wirklichen Gehalt der Handelssäure an H_2SO_4.

Dieser Analyse ist jeder Säureeingang zu unterziehen, und je nach Ausfall derselben die zur Zersetzung von 100 kg essigsaurem Kalk erforderliche Schwefelsäuremenge festzustellen.

B. Analyse der Fabrikate.

a) Untersuchung des holzessigsauren Kalkes.

Während in den Holzdestillationen der essigsaure Kalk als abgehendes Handelsprodukt zur Untersuchung gelangt, ist derselbe in den Essigsäure- und Acetonfabriken als Rohmaterial, welches mit einem bestimmten Gehalt gekauft wird, analytisch zu bewerten.

Wie schon früher ausgeführt worden ist, wird die Hauptmenge des auf Essigsäure und Aceton verarbeiteten holzessigsauren Kalkes aus Amerika nach Deutschland importiert. Die gesamte amerikanische Produktion liegt fast in einer Hand, oder vereinigt sich wenigstens zum Verkauf in dieser Hand. Bei Abschlüssen wird natürlich ein bestimmter Gehalt zu Grunde gelegt, der bei amerikanischem Kalk ca. 82 bis 84 % reines Kalkacetat beträgt, und ist für den amerikanischen Verkäufer die Analyse von Stillwell & Gladding maßgebend.

Dieser Analyse ist wiederum die Destillationsmethode von Fresenius zu Grunde gelegt, welche einwandsfrei alle flüchtigen, im essigsauren Kalk vorhandenen Fettsäuren (Essigsäure, sowie die geringen Mengen Propion- und Buttersäure) bestimmen läßt.

Die Methode gründet sich darauf, daß man den essigsauren Kalk mit überschüssiger Phosphorsäure zersetzt und die frei gewordenen flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen verflüchtigt Im Destillat, welches seinem Volumen nach bekannt ist, wird dann die Essigsäure acidimetrisch bestimmt.

Bestimmung nach Fresenius. Zur Ausführung der Analyse muß man sich zunächst ein gutes Durchschnittsmuster des Holzkalkes verschaffen. Dies bietet bei Erzeugung des Holzkalkes, also innerhalb der Holzdestillation selbst, nicht die geringste Schwierigkeit, indem der Arbeiter nur nötig hat, von jeder fertig gedarrten und in die Versandsäcke abgefüllten Partie eine Probe in ein für diesen Zweck bereitstehendes geschlossenes Glas zu geben. Sobald dann eine Waggonladung abgeht, kommt der Inhalt dieses Glases zur Untersuchung ins Laboratorium.

Viel schwieriger gestaltet sich eine Probenahme für die Essigsäure- und Acetonfabriken, welche den Holzkalk in Säcken von 60 bis 70 kg netto kaufen.

In beiden Fabrikbetrieben wird der Holzkalk in den Säcken gelagert, es findet also eine Entleerung der Säcke erst dann statt, wenn die Apparate mit dem Kalk aus den Säcken befüllt werden. Solange darf man aber — um die Reklamationsfristen nicht zu versäumen — mit der Analyse nicht warten, andererseits ist es aber auch ganz unmöglich, jeden Sack zu öffnen, um dem Inneren desselben die Probe zu entnehmen.

Man verfährt deshalb zur Probenahme in der Weise, daß man mit Hilfe eines Messingrohres von ca. 15 mm lichter Weite (ähnlich einem Korkbohrer), welches unten geschärft und oben mit einem Handgriff versehen ist, in den Sack einbohrt — am besten von oben nach unten — und den Probestecher dabei möglichst weit einführt. Dann zieht man zurück und füllt das im unteren Teil des Bohrers befindliche Rohmaterial in das Probeglas. Es ist deshalb erforderlich, die Probe aus dem Sackinneren zu entnehmen, weil die oberen bezw. unteren Partien in absichtlicher Weise besseres Material enthalten können. Die äußeren seitlichen

Partien sind oftmals infolge der Witterungseinflüsse (Regen etc.) etwas feucht und deshalb nicht geeignet, ein brauchbares Durchschnittsmuster zu geben.

In dieser Weise entnimmt man je nach der absoluten Menge des ankommenden Holzkalkes jedem fünften oder auch jedem zehnten Sack mit Hilfe des Probestechers ein Muster, welche alle in einem verschlossenen Gefäße gesammelt werden. Ist die Menge nicht zu groß, so läßt man die Proben zur Erzielung einer einheitlichen Form in einem gewöhnlichen eisernen Stoßmörser pulverisieren, welche Arbeit bei 2 bis 3 kg Probe in ca. 10 Minuten ausführbar ist.

Zur Ausführung der Analyse hat man ein Fraktionskölbchen von ca. 200 ccm Inhalt einerseits (durch den Glasstutzen) mit einem Liebigschen Kühler, andererseits mit einer zur Entwickelung von direktem Wasserdampf dienenden Blech-, Kupfer- oder Glasflasche zu verbinden, deren Dampfzuführungsrohr mittels Kork in den Zersetzungskolben eingeführt ist und bis auf den Boden desselben reicht. Der Wasserdampfentwickler trägt ein ca. 2 m hohes Sicherheitsrohr, um etwas gespannten Dampf erzeugen zu können. Der Zersetzungskolben selbst steht auf einem einfachen Drahtnetz oder besser auf einer Asbestplatte. Die Beheizung des Kolbens geschieht mittels eines Bunsenbrenners mit Pilzaufsatz.

Nachdem man alles entsprechend vorbereitet hat — das Wasser im Kochkessel kann schon angeheizt werden — löst man den Glaskolben aus seiner Verbindung und führt in den Hals desselben eine über ein rundes Holz gedrehte Papierhülse ein, welche den Zweck hat, beim Einfüllen des essigsauren Kalkes ein Beschmutzen des Kolbenhalses und dadurch eventuell entstehende Verluste zu vermeiden.

Man wiegt nun mit Hilfe einer kleinen Handwage annähernd 5 g des Holzkalkes ab, füllt damit ein Aluminiumschiffchen von bekannter Tara und ermittelt alsdann das genaue Gewicht, welches meistens nur um einige Centigramm mit der ersten Rohwägung differiert, so daß für den Betrieb im allgemeinen ein Abwägen mit einer empfindlichen Handwage genügt. Man füllt nun mit Hilfe eines Pinsels den Kalk mittels der Papierhülse in das aufrecht gestellte Kölbchen ein, und das Schiffchen in der linken und eine Spritzflasche in der rechten Hand haltend — umgekehrt ist auch ohne Einfluß auf die Analyse — spült man nun Schiffchen und Papierhülse mit ungefähr 50 ccm Wasser ab, schaltet das Kölbchen wieder in den Apparat ein, füllt mittels Pipette ca. 50 ccm reine Phosphorsäure von 1,2 spez. Gewicht mit der Vorsicht ein, daß der Übergangsstutzen mit Säure nicht in Berührung kommt, schwenkt das Kölbchen einigemal um und verbindet dasselbe nun noch mit dem Dampfentwickler, dessen Zuleitungsrohr mittels Quetschhahn abschließbar bezw. regulierbar ist.

Nachdem man noch einen Meßkolben (Normalkolben) von 250 ccm vorgelegt hat, heizt man vorsichtig — zunächst ohne Zuführung von

direktem Dampf — an, weil der Kolbeninhalt zu Anfang Neigung zum Übersteigen hat.

Sobald die Destillation im Gange ist, kann man schneller erhitzen und erst wieder die Flamme reduzieren — eventuell mit rußender Flamme unter Hin- und Herbewegen weiter erhitzen — sobald der Rückstand anfängt dickflüssig zu werden. Man setzt das vorsichtige Erhitzen fort, bis ein beginnendes Aufschäumen des Inhalts anzeigt, daß fast alles Wasser verdampft ist. Nun läßt man etwas abkühlen und leitet dann direkten Dampf zu, wobei aber der Glaskolben zur Vermeidung von Kondensationen noch weiter erhitzt wird. Es werden ungefähr 150 bis 200 ccm überdestilliert und dann die Operation unterbrochen. Das Destillat wird auf 250 ccm aufgefüllt und geprüft, ob Salzsäure vorhanden ist. Meistens wird eine geringe Trübung mit Silbernitrat entstehen, welche aber — da ohne Einfluß — zu übersehen ist. War man während der ganzen Operation zugegen, so ist es natürlich überflüssig, auf Phosphorsäure zu prüfen; war man dagegen nicht ständig anwesend, so ist man nicht sicher, ob nicht etwa ein Überspritzen des Kolbeninhaltes stattgefunden hat, wovon man sich durch eine Prüfung auf Phosphorsäure überzeugt.

Sind beide Säuren nicht vorhanden, so mißt man mittels Normalpipette 50 ccm ab und titriert diese unter Anwendung von Phenolphthalein mit $\frac{n}{1}$ *NaOH*.

Bei Anwendung von diesen Mengenverhältnissen findet man den Prozentgehalt des vorliegenden Holzkalkes nach folgender Formel, in welcher

n = die für 50 ccm (von 250 ccm) des Destillates verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *NaOH*;

p = die zur Destillation verwandte Menge Holzkalk bedeutet.

$$\text{Prozente Calciumacetat im Holzkalk} = \frac{0{,}395 \cdot n}{p}.$$

Die konstante Zahl 0,395 setzt sich zusammen aus der 1 ccm $\frac{n}{1}$ *NaOH* entsprechenden Menge essigsaurem Kalk

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} NaOH = 0{,}079 \text{ g Calciumacetat}$$

multipliziert mit der zur Titration gelangten Teilzahl des Destillates, also im speziellen Falle $\frac{250}{50} = 5$, also

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} NaOH = 0{,}079 \cdot 5 = 0{,}395 \text{ g}$$

essigsaurer Kalk bei Titration von $^1/_5$ des vorhandenen Destillates.

Diese Analyse ist wissenschaftlich nicht einwandfrei, denn man titriert mit der Essigsäure auch die vorhandenen Homologen, doch gibt es noch keine Methode, welche diese Fremdsäuren sicher mit einem Zeitaufwande bestimmen ließe, der dem Betriebschemiker einer derartigen Fabrik dafür zu Gebote steht.

Soviel mir bekannt geworden ist, soll momentan an der Lösung dieser Frage gearbeitet werden, und wäre die Holzverkohlungsindustrie jedenfalls mit einer, nicht zu komplizierten und deshalb schnell ausführbaren Analyse recht zufrieden.

Bis dahin muß man es in den Kauf nehmen, die nicht erheblichen Fremdsäuren mit als Essigsäure zu titrieren, zumal es auch sehr fraglich ist, ob die Verkäufer ohne wesentliche Preissteigerung des Produktes auf einen Verkauf auf Basis eines bestimmten Essigsäuregehaltes eingehen werden.

Immerhin wäre es für die Käufer angenehm, eine solche Methode an der Hand zu haben, um bessere und schlechtere Produkte unterscheiden und danach kaufen zu können.

Die Bewertung von essigsaurem Natron und ebenso von Laugen desselben und die zur Betriebskontrolle öfters auszuführende Essigsäurebestimmung in der Kalkacetatlauge geschieht ganz analog, nur hat man bei Laugen infolge Gegenwart von Wasser nicht nötig mit direktem Dampf abzudestillieren. Es genügt eine einmalige Destillation unter Zusatz der entsprechenden Menge Phosphorsäure.

Für die Gehaltsermittelung der Laugen beider Salze genügen im Betrieb auch folgende Gehaltstabellen, welche allerdings auf reine Salze bezogen sind:

Spez. Gew. und Prozentgehalt von Kalkacetatlösungen, bezogen auf wasserfreies Salz:

Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.
1	1,0066	16	1,0708
2	1,0132	17	1,0750
3	1,0198	18	1,0792
4	1,0264	19	1,0834
5	1,0330	20	1,0874
6	1,0362	21	1,0925
7	1,0394	22	1,0996
8	1,0426	23	1,1027
9	1,0458	24	1,1078
10	1,0492	25	1,1130
11	1,0527	26	1,1189
12	1,0562	27	1,1248
13	1,0597	28	1,1307
14	1,0632	29	1,1366
15	1,0666	30	1,1426

Spez. Gew. von Natriumacetatlösungen, bezogen auf wasserfreies Salz:

Proz. CH_3COONa	Spez. Gew.	Proz. CH_3COONa	Spez. Gew.
1	1,0058	16	1,0856
2	1,0116	17	1,0910
3	1,0174	18	1,0966
4	1,0232	19	1,1018
5	1,0292	20	1,1074
6	1,0341	21	1,1134
7	1,0390	22	1,1194
8	1,0439	23	1,1254
9	1,0488	24	1,1314
10	1,0538	25	1,1374
11	1,0591	26	1,1440
12	1,0644	27	1,1506
13	1,0697	28	1,1572
14	1,0750	29	1,1638
15	1,0802	30	1,1706

b) Die technische Analyse des rohen Holzessigs.

Die Betriebskontrolle, Inventurabschlüsse etc. machen es notwendig, den nur die Rolle eines Halbfabrikates spielenden, rohen Holzessig auf seinen Essigsäure- und Holzgeistgehalt zu untersuchen.

Auch kommt eine allerdings geringe Menge dieses Produktes für pharmaceutische Zwecke in den Handel und zwar kennt die Ph. G. zwei verschiedene Holzessigarten:

1. den rohen Holzessig, von welchem ein Gehalt von 6 % Essigsäure gefordert wird;
2. den rektifizierten Holzessig, sog. Hellessig, welcher eine gleiche Stärke haben soll.

Produkt 1 wird aus dem rohen Holzessig erhalten, indem man denselben von Holzgeist befreit, und den Destillationsrückstand alsdann durch Verdünnen mit Wasser auf einen Säuregehalt von 6 % stellt.

Produkt 2 resultiert aus dem nach dem Holzgeistabtrieb zurückbleibenden Holzessig, der nun einfach überdestilliert wird und dann eine hellgelbe Flüssigkeit darstellt, welche wiederum auf 6 % Essigsäure einzustellen ist.

Direkte Titration von Holzessig. Diese Bestimmung läßt sich mit dem hellen Holzessig (Produkt 2) sehr leicht ausführen, indem man unter Verwendung von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{1}$ *Na OH* titriert, und für

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} Na\,OH = 0{,}06 \text{ g } CH_3\,COOH$$

in Rechnung stellt. Der Umschlag ist bei diesem Holzessig sehr scharf. Weniger scharf fällt der Umschlag bei der Titration des rohen mit Teer

beladenen Holzessigs aus, so daß ohne Verdünnung überhaupt kein oder nur ein sehr unsicherer Umschlag zu sehen ist. Rohe Holzessige sind daher mindestens im Verhältnis 1 : 10 zu verdünnen und davon 10 ccm zur Analyse zu verwenden, welche am besten mit $\frac{n}{10}$ $NaOH$ zu titrieren sind, wobei dann natürlich für

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} NaOH = 0{,}006 \text{ g } CH_3COOH$$

zu rechnen sind.

Selbst bei dieser Verdünnung ist es bei hohem Gehalt des vorliegenden Holzessigs an Brenzcatechin, welches mit dem Ätznatron intensive Verfärbungen gibt, und ähnlichen Produkten manchmal nicht möglich ohne Tüpfelanalyse zum Ziele zu gelangen. Man titriert dann gleichfalls mit $\frac{n}{10}$ $NaOH$ und erkennt die Endreaktion durch herausgenommene und mit Phenolphtaleïn bezw. auch Lakmuspapier in bekannter Weise in Reaktion gebrachte kleine Tropfen.

Bei dieser Ausführung der direkten Titration von rohem Holzessig mit Alkali titriert man natürlich auch andere Produkte (Teersäuren, Phenole) etc. mit, so daß man bei Einsetzung von 0,06 g CH_3COOH pro 1 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ entschieden falsche, d. h. zu hohe Resultate findet.

Titration nach der Destillation. Wie schon oben erwähnt wurde, ist es bei Inventurabschlüssen etc. wünschenswert, die lagernden Rohholzessigmengen auf ihre spätere Ausgiebigkeit an Holzkalk und Holzgeist zu prüfen. Würde man den Holzessig durch direkte Titration auf Essigsäure bestimmen wollen, um aus dieser Zahl den ev. Ertrag an holzessigsaurem Kalk zu berechnen, so würde man zu hohe Ertragszahlen finden, weil man alle sich mit Alkali verbindenden sonstigen Teerprodukte mit titriert. Diese verbleiben aber zum größten Teil bei der Aufarbeitung des Holzessigs im Dreiblasensystem im Rückstandsteer. Zur richtigen Gehaltsbestimmung der Essigsäure oder vielmehr der Summe der bei der Destillation übergehenden, flüchtigen und sich mit Kalk sättigenden Säuren ist es notwendig, den rohen Holzessig vor der Titration zu destillieren und nur das Destillat zu titrieren. Man füllt zu diesem Zwecke 100 ccm rohen Holzessig in eine Retorte oder einen Fraktionierkolben, welcher mit einem Liebigschen Kühler verbunden wird, wobei man das Kölbchen in ein Ölbad setzt, in welches ein Thermometer eingestellt ist. Man destilliert nun den Holzessig in ein vorgelegtes Normalkölbchen von 150 ccm, wobei man das Ölbad allmählich auf 140° C. erhitzt, nämlich der Endtemperatur bei der Destillation (im Rückstandsteer gemessen) im großen. Man erhitzt bei dieser Temperatur, bis nichts mehr übergeht, und alsdann befinden sich im Kolben als Rückstand ca. 10 ccm Teer, welcher aber noch Essigsäure enthält, die im großen

durch das öftere Nachfüllen mit Essig gleichfalls zum größten Teil gewonnen wird. Um auch diese letzten Essigsäurereste ins Destillat zu bekommen, füllt man ca. 50 ccm Wasser nach, und verfährt, diese abdestillierend, wie vorher.

Das Destillat wird auf 150 ccm aufgefüllt und 25 ccm mit $\frac{n}{1}$ *Na OH* titriert.

Unter Innehaltung der genannten Mengenverhältnisse erfährt man die aus 1 l Holzessig zu erhaltende Menge an Graukalk von 82—84 % mit Hilfe folgender Formel, in welcher bedeutet:

$$n = \text{verbrauchte ccm } \frac{n}{1}\ Na\,OH$$

$$\text{Gramme Graukalk von 82—84 \% in 1 l Holzessig} = n \cdot 5{,}7804.$$

Während so der richtige Essigsäuregehalt ermittelt und daraus die Kalkausbeute mit ziemlicher Sicherheit berechnet werden konnte, bedarf es zur Bewertung des Rohholzessigs noch der Ermittelung des Holzgeistgehaltes. Die Bestimmung läßt sich mit so kleinen Mengen Holzessig nicht durchführen und muß mindestens 1 l desselben in Arbeit genommen werden.

In einem Glasrundkolben von ca. 1,5 l Inhalt mißt man genau 1 l Rohholzessig ab und destilliert mit Hilfe eines Ölbades den Holzessig ab, ohne aber ein zweites Mal mit Wasser nachzudestillieren. Das Destillat wird mit dünnem Kalkbrei oder besser Natronlauge neutralisiert und danach soviel Destillat abgenommen, bis das in den Destillierkolben eingehängte, im Dampf stehende Thermometer 100° C. anzeigt, so daß man sicher ist, allen Holzgeist ausgetrieben zu haben. Das Destillat ist aber immer noch zu schwach, um es mit einiger Sicherheit auf dem Wege der Alkoholometrie bewerten zu können. Man wiederholt deshalb die Operation wie vorher, ermittelt das Volumen des Destillates, kühlt einen Teil desselben auf 15° C. ab, bestimmt nun mit einer Mohrschen bezw. Westphalschen Wage das spez. Gewicht, und berechnet aus dieser Zahl mit Hilfe einer Tabelle den Alkoholgehalt.

Nehmen wir an, daß am Ende der drei Destillationen 400 ccm Destillat vom spez. Gewicht = 0,9884 bei 15° C. erhalten worden sind. Aus dieser Zahl ersehen wir an der Hand der Tabelle von Windisch, daß das Destillat **7 Gewichtsprozente** Alkohol enthält. Da aber das Destillat nur dem Volumen nach bekannt ist, so berechnen wir nun das absol. Gewicht aus dem Volumen mal spez. Gewicht und finden alsdann, daß 400 ccm unseres Destillates von 0,9884 spez. Gewicht = 400 · 0,9884 = 395,36 g wiegen. Es sind also bei einem Gehalt des Destillates von 7 % Alkohol

$$= \frac{395{,}36 \cdot 7}{100} = 27{,}67 \text{ g}$$

Holzgeist von 100 % = 34,55 g Holzgeist von 80 % erhalten worden, und zwar aus 1 l Holzessig.

Durch die wiederholte Destillation bleiben Verluste natürlich nicht aus, doch treten diese auch beim Arbeiten im großen auf, so daß die Laboratoriums- und Betriebszahlen sich befriedigend decken.

Über die Berechtigung der Verwendung von für Aethylalkohol bestimmten Tabellen zur Bewertung des aus Methylalkohol, Aceton, Allylalkohol und anderen alkoholartigen Produkten zusammengesetzten Holzgeistes, siehe weiter unten.

c) Prüfung des Acetons.

Wie schon in der Fabrikationsbeschreibung des Acetons erwähnt ist, dient dasselbe in erster Linie zur Herstellung gewisser Sorten Militärpulver, zu welchem Zweck dasselbe eine ganz außerordentliche Reinheit aufweisen muß. Ein weiterer Konsument ist die Celluloidindustrie und auch teilweise die organische chemische Industrie (z. B. Herstellung von Jonon, Jodoform, Chloroform etc.). Alle diese Industrien pflegen etwas geringere Ansprüche zu stellen; zwar wird ein recht reines Aceton gefordert, aber meistens davon abgesehen, daß dasselbe die Permanganatprobe der englischen Prüfungsvorschrift 30 Minuten halten soll. Für diese Sorten begnügt man sich mit 5 Minuten und hat dann die Gewähr, schon ein sehr gut rektifiziertes Aceton vor sich zu haben.

Die Prüfungen erfolgen entweder nach der Vorschrift, wie diese von den deutschen und österreich-ungarischen Pulverfabriken gegeben ist, oder bei Lieferungen für England natürlich nach dem englischen Modus. Beide Prüfungsmethoden finden sich nachstehend verzeichnet.

Über die Ausführung dieser Prüfungen ist besonderes nicht zu sagen, doch sei bezüglich Vornahme der maßanalytischen, jodometrischen Acetonbestimmung nach Messinger, und ebenso von Siedepunktbestimmungen auf die entsprechenden, bei der Holzgeistprüfung auf Seite 213, 219, 224 ausführlich besprochenen Operationen verwiesen.

Prüfungsvorschrift des Acetons nach deutschen Modus.

1. Das äußere Ansehen des Acetons muß wasserhell sein und klar.
2. Es muß sich mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lassen, die Mischung darf weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung oder einen Niederschlag zeigen.
3. Es muß völlig neutral sein.

   10 ccm Aceton dürfen durch einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht gerötet werden. Nach Zufluß von 1 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilösung muß jedoch deutliche Rötung eintreten. Eine Lösung von Quecksilberchlorid darf im Aceton keine Trübung hervorrufen.
4. Das Aceton muß bei der Temperatur von 15° C. mit Thermoalkoholometer gemessen wenigstens 98,5 % zeigen.

5. Das Aceton darf nicht mehr als 0,1 % Aldehyd enthalten. Die Prüfung der Aldehydgrenze erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g kristallisiertem Silbernitrat, 3 g Ätznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spez. Gewicht) unter Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm herzustellen ist.

   10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destilliertem Wasser und mit 2 ccm dieser Silberlösung versetzt und bedeckt $^1/_4$ Stunde im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit prüft man in der vom reduzierten Silber abgegossenen Flüssigkeit mit Hilfe einer verdünnten Lösung von möglichst hellem Schwefelamonium, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Beträgt der Aldehydgehalt weniger als 0,1 %, so ist noch Silber vorhanden und verrät sich durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit.
6. Bei der Destillation müssen bis zu einer Temperatur vo 58° C. wenigstens 95 % übergegangen sein.
7. Bei der jodometrischen Bestimmung des Gehalts an reinem Aceton darf derselbe nicht weniger als 98 % betragen.

Die jodometrische Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt. Es werden 2 g Aceton abgewogen, mit Wasser zu $^1/_2$ l verdünnt, von dieser Lösung 10 ccm in einen Glaskolben gebracht, mit 25 ccm Normalkalilauge und hierauf unter Umschütteln mit 50 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung versetzt und unter öfterem Schütteln 15—20 Minuten stehen gelassen. Zur Zersetzung der überschüssigen Jodsalze wird ein Überschuß von Normalschwefelsäure (26 ccm) verwandt, worauf die Farbe der Flüssigkeit in Braun übergeht. Das ausgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$ Normalhyposulfitlösung titriert, bis die Lösung farblos erscheint. Da aber die Endreaktion nicht ganz scharf ist, fügt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert einen ev. Überschuß von Natriumhyposulfit mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung zurück.

Die Berechnung erfolgt unter der Berücksichtigung, daß ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodoform übergeführt wird.

Prüfungsvorschrift des Acetons nach englischen Ansprüchen.

1. Aceton darf bei 60° F. nicht mehr als 0,800 spez. Gewicht haben. Beim Mischen mit Wasser darf es keine Trübung zeigen und keinen Rückstand beim Verdampfen bei 138° F. Bei der Destillation müssen $^4/_5$ Volumenteile bei einer Temperatur von nicht über 138° F. überdestillieren. Der Rückstand bei dieser Destillation darf außer Aceton keinen Bestandteil enthalten, der nicht ein von der Acetondarstellung herrührendes Nebenprodukt ist.

2. 1 ccm einer $^1/_{10}$ %igen Kaliumpermanganatlösung bei 60° F. zu 100 ccm Aceton hinzugefügt, muß die charakteristische Farbe bei Ausschluß von Beleuchtung nicht weniger als 30 Minuten behalten.
3. Aceton darf, nach der folgenden Methode analysiert, nicht mehr als 0,005 % Säure, als Essigsäure berechnet, zeigen.

   50 ccm des Musters, die mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt sind, werden unter Zusatz von 2 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 g zu 1000 ccm 50prozentigen Alkohols) als Indikator mit $\frac{n}{100}$ Natriumhydroxydlösung (1 ccm = 0,0006 g Essigsäure) titriert.

d) Analyse der Essigsäure.

Aus der früher gegebenen Beschreibung der Essigsäurefabrikation wissen wir, daß im Betrieb hauptsächlich drei Sorten von Essigsäure resultieren, welche einer Prüfung zu unterziehen sind,

1. Rohessigsäure,
2. technische Essigsäure,
3. Eisessig und Essigessenz.

1. Rohsäure.

Je nachdem dieselbe dem Salzsäureverfahren, dem Schwefelsäureverfahren bei atmosphärischem Druck oder dem patentierten Schwefelsäurevacuumverfahren nach Dr. von der Linde entstammt, zeigt dieselbe verschiedene Zusammensetzung.

Rohsäure aus dem Salzsäureverfahren. Die mit Salzsäure erhaltene Rohsäure kommt selten über eine Konzentration von 45 % und pflegt außer geringen Mengen empyreumatischen Substanzen neben der Essigsäure und den stets mit als Essigsäure bestimmten Homologen nur mehr oder weniger *HCl* zu enthalten, welche den Titer mit beeinflussen kann. Die Analyse wird in der Weise ausgeführt, daß man 20 g Essigsäure auf einer gewöhnlichen Tarierwage (Apothekerwage), welche eine Genauigkeit bis 0,05 g leicht erreichen läßt, in ein Normalkölbchen von 100 ccm abwiegt, auf 100 ccm auffüllt und nun 5 ccm (= 1 g Essigsäure) mit $\frac{n}{1}$ *Na OH* titriert. Zeigt die Säure keinen oder nur einen nicht in Frage kommenden Gehalt an Salzsäure — Silbernitrat gibt nur Trübung, keine Fällung — so sucht man die für 5 ccm (= 1 g Essigsäure) verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* in der weiter unten folgenden Tabelle, Seite 201, auf, und findet dann in der zweiten Rubrik die der angewandten Säure entsprechenden Gewichtsprozente Essigsäure.

Hat die qualitative Prüfung aber einen ins Gewicht fallenden Salzsäuregehalt ergeben, so muß die HCl bestimmt werden. Dies geschieht in einfacher Weise maßanalytisch, indem man 5 ccm (= 1 g Essigsäure) der verdünnten Rohsäure, an Stelle des meist chlorhaltigen $\frac{n}{1}$ $NaOH$, mit leicht chlorfrei zu erhaltendem $\frac{n}{2}$ NH_3 ohne Indikator sättigt (man nimmt doppelt so viel ccm $\frac{n}{2}$ NH_3 als vorher ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ zur Neutralisation erforderlich waren), und nun die entstandene Chlorammonlösung unter Zusatz von ein wenig Kaliumchromat in bekannter Weise mit $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ titriert.

Wird je 1 g Essigsäure der Titration mit $\frac{n}{1}$ $NaOH$ und $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ unterworfen und bezeichnet:

$$a = \text{verbrauchte ccm } \frac{n}{10}\ AgNO_3$$

$$n = \text{verbrauchte ccm } \frac{n}{1}\ NaOH,$$

so findet man die wirkliche Prozentigkeit nach folgender Formel:

$$\left(n - \frac{a}{10}\right) \cdot 0{,}06 = \text{Gewichtsprozente Essigsäure.}$$

Bestimmung der Rohessigsäure aus dem H_2SO_4-Verfahren. Die aus dem Schwefelsäureverfahren resultierende Rohsäure ist viel konzentrierter und erreicht bei dem ohne Vacuum durchgeführten Verfahren eine Konzentration von ca. 72—75 % exkl. SO_2, während die Vacuumsäure auf 80 % kommt und nur Spuren von SO_2 enthält.

In der gewöhnlichen Rohsäure sind neben CH_3COOH noch SO_2, sowie Spuren von H_2S und H_2SO_4 enthalten. Auf die Bestimmung der letzteren kann ohne weiteres verzichtet werden, da dieselben ihrer geringen Menge wegen das Resultat nicht beeinflussen können. Anders dagegen die schweflige Säure, welche ermittelt werden muß. Man stellt deshalb den Gesamtsäuregehalt durch Titration mit $\frac{n}{1}$ $NaOH$ und den SO_2-Gehalt durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Jod fest.

Zur Ausführung der letzteren Bestimmung ist es erforderlich, die Essigsäure auf eine Verdünnung zu bringen, so daß in derselben nicht mehr wie 0,05 % SO_2 enthalten sind.

Zunächst wiegt man wiederum 20 g Säure in einem Normalkolben ab, füllt auf 100 ccm auf und titriert 5 ccm (= 1 g Rohsäure) mit $\frac{n}{1}$ $NaOH$ mit Phenolphtalin als Indikator.

Weitere 5 ccm (= 1 g Rohsäure) werden auf 100 ccm verdünnt und 50 ccm hiervon (= 0,5 g Rohsäure) in 10 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung einfließen gelassen (umgekehrt tritt nur unvollständige Umsetzung ein) und dann der Jodüberschuß mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurückgemessen.

Bezeichnet

n = die für 1 gr (= 5 ccm Verdünnung 20 : 100) Rohsäure verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH*,

a = die für 0,5 gr = 50 ccm Verdünnung (1 : 100) verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung, so findet man die wahren Gewichtsprozente an Essigsäure durch folgende Formel:

$$\left(n - \frac{2 \times a}{10}\right) \times 0{,}06 = \text{Gewichtsprozente Essigsäure in Rohessigsäure.}$$

2. Analyse der technischen Essigsäure, des Eisessigs und der Essigessenz.

Die Analyse der eigentlichen Handelssäuren, also der technischen Essigsäure und der chemisch reinen Essigsäure richtet sich ganz nach den Anforderungen der Konsumenten, und quantitativ wird in der Regel nur der Essigsäuregehalt oder der Verdampfungsrückstand ermittelt.

Alle übrigen Proben sind qualitativer Natur und erstrecken sich auf Metalle, Salze, Mineralsäuren und deren Salze, SO_2 und Empyreuma. Diese Prüfungen werden in folgender Weise ausgeführt.

Qualitative Prüfung. Anorganische Stoffe: 50 ccm Essigsäure dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterlassen.

Arsen: Man mischt in einem Reagensglase 3 ccm Zinnchlorürlösung (hergestellt durch Einleiten von *HCl*-Gas in Zinnchlorür bis zur Sättigung) mit 1 ccm Essigsäure und beobachtet, ob während einer Stunde eine Braunfärbung oder gar ein Niederschlag von metallischem Arsen entsteht.

Lunge empfiehlt an Stelle des meistens gefärbten Zinnchlorürs eine durch Glaswolle filtrierte Lösung von unterphosphorigsaurem Natron in Salzsäure von 1,19 spez. Gew. anzuwenden.

Schwefelsäure und Sulfate werden in der mit 20 Teilen destilliertem Wasser verdünnten Säure durch Zusatz von 3 — 4 Tropfen Baryumnitratlösung erkannt.

Salzsäure und Chloride, nachweisbar in der 1 : 20 verdünnten Säure mit Silbernitrat.

Metalle: Entsteht auf Zusatz von H_2S zur verdünnten Säure Bräunung oder Fällung, so ist Blei, Kupfer oder Zinn vorhanden. Blei läßt sich außerdem nachweisen durch Ausfällen mit verdünnter H_2SO_4 aus der im Verhältnis 1 : 5 mit Weingeist verdünnten Essigsäure.

Kupfergegenwart wird durch Konzentration der Säure in einer Porzellanschale im Wasserbad auf $^1/_{10}$ Volumen und Übersättigen mit Ammoniak erkannt (Blaufärbung). Kleinste Spuren Kupfer oder Blei lassen sich in dem ammoniakalisch gemachten Verdampfungsrückstand durch Schwefelwasserstoff nachweisen, eine Probe, welche spez. die als Speiseessig dienende Säure scharf aushalten muß.

Empyreuma: Die für Speisezwecke dienende Säure muß außer völliger Metallfreiheit auch frei von Empyreuma (SO_2, Aceton, Acetonöle, Holzöle, Ameisensäure etc.) sein, da sonst der daraus hergestellte Essig einen mäßigen Genuß bieten würde. Außer durch Neutralisation und Erwärmen (Riechprobe) erkennt man vorhandenes Empyreuma sehr gut durch eine, mit der im Verhältnis 1 : 30 verdünnten Säure, angestellte Kostprobe. Außerdem hat man noch im Kaliumpermanganat ein Mittel, Empyreuma auch auf chemischen Wege zu erkennen.

Im Handel legt man auf diese Probe großen Wert, und wird dieselbe meistens in folgender Weise ausgeführt: 5 ccm Essigsäure werden mit 15 ccm Wasser verdünnt und 3 ccm Kaliumpermanganat ($^1/_{1000}$) zugegeben. Die rote Farbe der Permanganatlösung muß eine Viertelstunde unverändert bleiben.

Außerdem dient zur Kontrolle der Reinheit von hochprozentigen Essigsäuren die Feststellung der physikalischen Konstanten, von denen Siedepunkt, Erstarrungspunkt und spez. Gewicht in Frage kommen.

Der Siedepunkt wird in ganz ähnlicher Weise bestimmt wie dies für Methylalkohol auf Seite 219 beschrieben ist und soll derselbe bei reinem Essigsäurehydrat zwischen 117 und 118° C liegen.

Über spez. Gewicht und Erstarrungspunkt: siehe weiter unten Seite 204.

Eine Säure, welche oben genannten Ansprüchen genügt, die verlangte Konzentration und den richtigen Siedepunkt besitzt, wird allen Konsumenten genügen.

Es bliebe nun noch die Gehaltsermittelung der Essigsäuren des Handels übrig.

Quantitative Bestimmung. Sowohl die technische wie auch die reine Handelssäure besteht lediglich aus Essigsäure neben mehr oder weniger Wasser, und bei technischen Säuren noch aus den homologen Begleitsäuren, welche stets mit als Essigsäure gerechnet werden. Andere

Produkte sind nicht vorhanden oder nur bei technischen Säuren in so minimalen Mengen, daß eine Bestimmung nicht möglich ist. Die Essigsäure wird deshalb — abgesehen von sonstigen qualitativen Eigenschaften — stets auf Basis eines bestimmten Essigsäuregehaltes verkauft, zu dessen Ermittelung es verschiedene Wege gibt.

Bestimmung durch spez. Gewicht. Hierzu bietet zunächst die Bestimmung des spez. Gewichts eine Handhabe, denn dasselbe steht zum Essigsäuregehalt in einem ganz bestimmten Verhältnis, genau wie dies für die Alkoholwassermischungen bekannt ist. Während aber bei letzterem das spez. Gewicht mit zu- und abnehmendem Alkohol fällt und steigt, treten bei Essigsäurewassermischungen Unregelmäßigkeiten auf, indem das höchste spez. Gewicht nicht etwa die 100 %ige, sondern eine Säure von ca. 77 % zeigt. Beim Vermischen der konzentrierten Essigsäure mit Wasser tritt Kontraktion unter ständigem Ansteigen des spez. Gewichts ein, dessen Maximum von 1,0748 bei einer Säure mit 77 Gewichts % erreicht ist. Diese Konzentration entspricht dem Hydrate $CH_3\,COO\,H + H_2O$. Bei weiterem Verdünnen dieses Hydrates mit Wasser tritt wiederum ein Fallen des spez. Gewichts ein, so daß die spez. Gewichte z. B. einer Säure von 43 % und 80 % und ebenso einer Säure von 51 % und 97 % zusammenfallen (siehe umstehende Tabelle). Bei einer unbekannten Säure, deren Essigsäuregehalt durch Bestimmung des spez. Gewichts ermittelt werden soll, muß man daher, falls dieselbe ein spez. Gewicht über 1,0553 hat, durch weiteres Verdünnen mit Wasser konstatieren, ob das spez. Gewicht zu- oder abnimmt. Erst nach diesem Befund wird es möglich, den Gehalt mit Hilfe der folgenden Tabelle von Oudemann festzustellen.

Diese Momente erschweren die Handhabung der Tabelle sehr, wenn man es mit unbekannten Säuren zu tun hat. Außerdem zeigt ein Studium der Tabelle, daß die spez. Gewichte der einzelnen Säuren von ähnlicher Konzentration nur äußerst wenig voneinander differieren. So zeigen z. B. die Säuren von 72 % — 84 % nur in der vierten Dezimale, und auch da noch verschwindende Unterschiede. Man muß deshalb wissenschaftliche Messungen ausführen, um überhaupt Unterschiede festzustellen, deren richtige Verwertung dann noch fraglich ist. Da auch die hochprozentigen Säuren (über 95 %) nur geringe Unterschiede im spez. Gewicht zeigen und es wegen der Verkaufsbewertung darauf ankommt, den ganz genauen Prozentgehalt dieser Säuren zu wissen, so können — falls man mit dem spez. Gewicht arbeiten wollte — auch hier nur ganz exakte Messungen, unter Berücksichtigung der Temperatur der Säure, einigermaßen richtige Resultate ergeben. Aräometer etc. sind deshalb nicht anwendbar, und müßte die Bestimmung des spez. Gewichts schon mit der Mohrschen Wage erfolgen oder mittels Pyknometer. Diese Operationen erfordern aber mindestens dieselbe Zeit wie eine Titration der Säure, welche jederzeit richtige und einwandfreie Resultate ergibt.

Tabelle über Spez. Gew. u. Gehalt der Essigsäure bei verschied. Temperaturen.

Prozente Essigsäure	Spez. Gewicht bei			Prozente Essigsäure	Spez. Gewicht bei		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°
0	0,9993	0,9992	0,9985	51	1,0647	1,0623	1,0583
1	1,0011	1,0007	0,9997	52	1,0655	1,0631	1,0590
2	1,0026	1,0022	1,0012	53	1,0663	1,0638	1,0597
3	1,0042	1,0037	1,0026	54	1,0671	1,0646	1,0604
4	1,0057	1,0052	1,0041	55	1,0678	1,0653	1,0611
5	1,0073	1,0067	1,0055	56	1,0685	1,0660	1,0618
6	1,0089	1,0083	1,0069	57	1,0692	1,0666	1,0624
7	1,0105	1,0098	1,0084	58	1,0698	1,0673	1,0630
8	1,0120	1,0113	1,0098	59	1,0705	1,0679	1,0636
9	1,0136	1,0127	1,0112	60	1,0711	1,0685	1,0642
10	1,0151	1,0142	1,0126	61	1,0717	1,0691	1,0648
11	1,0166	1,0157	1,0140	62	1,0723	1,0697	1,0653
12	1,0181	1,0171	1,0154	63	1,0729	1,0702	1,0658
13	1,0196	1,0185	1,0168	64	1,0734	1,0707	1,0663
14	1,0210	1,0200	1,0181	65	1,0739	1,0712	1,0667
15	1,0225	1,0214	1,0195	66	1,0744	1,0717	1,0671
16	1,0240	1,0228	1,0208	67	1,0749	1,0721	1,0675
17	1,0254	1,0242	1,0222	68	1,0753	1,0725	1,0679
18	1,0268	1,0256	1,0235	69	1,0757	1,0729	1,0683
19	1,0283	1,0270	1,0248	70	1,0761	1,0733	1,0686
20	1,0297	1,0284	1,0261	71	1,0765	1,0737	1,0689
21	1,0311	1,0298	1,0274	72	1,0768	1,0740	1,0691
22	1,0325	1,0311	1,0287	73	1,0771	1,0742	1,0693
23	1,0338	1,0324	1,0299	74	1,0773	1,0744	1,0695
24	1,0352	1,0337	1,0312	75	1,0775	1,0746	1,0697
25	1,0365	1,0350	1,0324	76	1,0777	1,0747	1,0699
26	1,0378	1,0363	1,0336	77	1,0778	1,0748	1,0700
27	1,0391	1,0375	1,0348	78	1,0778	1,0748	1,0700
28	1,0404	1,0388	1,0360	79	1,0778	1,0748	1,0700
29	1,0417	1,0400	1,0372	80	1,0778	1,0748	1,0699
30	1,0429	1,0412	1,0383	81	1,0777	1,0747	1,0698
31	1,0441	1,0424	1,0394	82	1,0776	1,0746	1,0696
32	1,0454	1,0436	1,0405	83	1,0775	1,0744	1,0694
33	1,0466	1,0447	1,0416	84	1,0773	1,0742	1,0691
34	1,0477	1,0459	1,0426	85	1,0770	1,0739	1,0688
35	1,0489	1,0470	1,0437	86	1,0767	1,0736	1,0684
36	1,0500	1,0481	1,0448	87	1,0763	1,0731	1,0679
37	1,0511	1,0492	1,0458	88	1,0758	1,0726	1,0674
38	1,0522	1,0502	1,0468	89	1,0752	1,0720	1,0668
39	1,0533	1,0513	1,0478	90	1,0745	1,0713	1,0660
40	1,0543	1,0523	1,0488	91	1,0737	1,0705	1,0652
41	1,0553	1,0533	1,0498	92	1,0728	1,0696	1,0643
42	1,0564	1,0543	1,0507	93	1,0718	1,0686	1,0632
43	1,0574	1,0552	1,0516	94	1,0706	1,0674	1,0620
44	1,0583	1,0562	1,0525	95	1,0792	1,0660	1,0606
45	1,0593	1,0571	1,0534	96		1,0644	1,0589
46	1,0602	1,0580	1,0543	97		1,0625	1,0570
47	1,0612	1,0589	1,0551	98		1,0604	1,0549
48	1,0621	1,0598	1,0559	99		1,0580	1,0525
49	1,0629	1,0607	1,0567	100		1,0553	1,0497
50	1,0638	1,0615	1,0575				

Alkalimetrische Bestimmung. Diese Art der Gehaltsermittelung von Essigsäure ist es auch, welche sich in die Praxis eingeführt hat. Zur alkalimetrischen Ermittelung von Essigsäure hat man nur nötig, einen bestimmten Gewichts- bezw. Volumenteil derselben mit $\frac{n}{1}$ *Na O H* und Phenolphtaleïn als Indikator zu titrieren und unter Einsatz von 0,06 g $CH_3\,COOH$ pro 1 ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* den Gehalt der vorliegenden Säure aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* zu berechnen.

Für die technischen Säuren führt man die Prüfung genau in der Weise aus, wie dies für die Rohessigsäure bereits beschrieben ist.

Man wiegt also 20 g auf einer sogenannten Apothekerwage ab, verdünnt auf 100 ccm und titriert alsdann 5 ccm dieser Mischung (= 1 g Säure). Man sucht dann die den verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* entsprechende Zahl in der beifolgenden, vom Verfasser ausgearbeiteten Tabelle (Seite 201) und liest dann in der korrespondierenden, rechts danebenstehenden Rubrik den Prozentgehalt der Säure direkt ab.

Hat man z. B. für 5 ccm der verdünnten Säure (= 1 g unverdünnte Säure) 14,40 ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* verbraucht, so beträgt der Prozentgehalt der Säure laut der Tabelle 86,40 %.

Man kann für Betriebszwecke die Titration selbst dem Arbeiter überlassen, welche von demselben in kurzer Zeit, gewöhnlich mit großem Fleiße und Vollkommenheit ausgeführt wird.

Wie schon oben erwähnt, kommt es bei den hochprozentigen Säuren auf ganz genaue Kenntnis der Prozentigkeit an, und muß man diese Säuren zur Titration auf der chemischen Wage abwiegen. Zu diesem Zwecke tariert man ein mit Glasstopfen versehenes Fläschchen von ca. 50 ccm Inhalt, pipettiert dann ca. 1 ccm Essigsäure ohne Benetzung des Flaschenhalses ein, verschließt, wiegt und titriert mit $\frac{n}{1}$ *Na OH.*

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1}\ Na\,OH = 0{,}06 \text{ g } CH_3\,COOH.$$

Da Essigsäure stets nach Gewichtsprozenten gekauft wird, so ist ein Abmessen der Essigsäure nur statthaft, wenn man das spez. Gewicht der betreffenden Säure kennt, um das Resultat der Titration entsprechend korrigieren zu können. Bei Säuren von unbekanntem spez. Gewicht würde also neben der Titration noch eine Bestimmung des spez. Gewichts erforderlich sein, wodurch gegenüber der **Abwägung** der Essigsäure nichts an Zeit gespart wird.

Immerhin bilden diese im Essigsäurebetrieb tagtäglich und häufig auszuführenden Bestimmungen durch die Wägungen eine ziemliche Belastung des Chemikers.

Verfasser hat aus diesem Grunde die schon erwähnte Tabelle Seite 201 so eingerichtet, daß man aus derselben auch bei Anwendung der viel leichteren Abmessung der Essigsäure zur Analyse aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH*, also ohne jede Wägung, direkt die Gewichtsprozente ablesen kann.

Wendet man zur Analyse an Stelle von 1 g = 1 ccm Essigsäure an und berechnet ohne zu Hilfenahme des spez. Gewichts die vorhandenen Essigsäuremengen, so findet man nicht die Gewichtsprozente, sondern die in 100 ccm enthaltenen Gramme Essigsäure aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH*. Diese Zahl findet man bei Anwendung von 1 ccm zur Analyse in der zweiten Rubrik der Tabelle als scheinbare Gewichtsprozente. Jeder Gewichtsprozentangabe entspricht nun auch eine ganz bestimmte Volumengewichtsprozentangabe (d. h. Gramme Essigsäure in 100 **ccm**), denn es entsprechen z. B. laut Tabelle von Oudemann Seite 198 100 g Essigsäure von 60 % einer Essigsäure, welche in 100 ccm = 64,11 g Essigsäure enthält, da 100 ccm einer Säure von 60 % = 1,0685 gr wiegen, welche

$$100 : 60 = 106{,}85 : X$$

$$X = 64{,}11 \text{ g } CH_3 COOH$$

enthalten.

In der Tabelle Seite 201 sind in der ersten Rubrik die für 1 g bezw. für 1 ccm Essigsäure verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH*, in der zweiten die dem Verbrauch von *X* ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* entsprechenden Gewichtsprozente und in der dritten endlich die einem bestimmten Gewichtsprozent, mit Hilfe des spez. Gewichts berechneten, Volumengewichtsprozente eingetragen.

Ein Beispiel möge die Handhabung der Tabelle demonstrieren. Man habe z. B. für 1 ccm einer Essigsäure bei 15° C gemessen 8,84 ccm $\frac{n}{1}$ *Na OH* verbraucht. Aus der Tabelle findet man in Rubrik 2 die diesem Verbrauch entsprechenden scheinbaren Gewichtsprozente in Höhe von 53 %. Man sucht nun in Rubrik 3 die gleichlautenden Volumengewichtsprozente auf und findet dann wiederum in Rubrik 2 die diesen entsprechenden wahren Gewichtsprozente.

Zur Ausführung der Analysen nach dieser vom Verfasser bearbeiteten Tabelle muß man entweder mit Pipetten von 1 ccm arbeiten, oder aber man verwendet 10 ccm Essigsäure zur Analyse, verdünnt auf 100 und titriert 10 ccm = 1 ccm unverdünnter Säure.

Das Arbeiten mit Pipetten von 1 ccm setzt wirkliche Präzisionsinstrumente voraus, und erfordert ein sehr präzises Abmessen und auch ein genaues Innehalten der Temperatur von 15 ° C, beides Momente, die nicht sehr für den praktischen Gebrauch sprechen.

Wendet man dagegen die Verdünnung an, so sind die Abmeßfehler und auch die Temperaturfehler kleiner, so daß auch ein Arbeiter mit genügender Sicherheit die Analysen für den Betrieb an der Hand der Tabelle schnell und sicher ausführen kann.

Tabelle zur Berechnung des Essigsäuregehaltes (Gewichtsprozente) aus dem Verbrauch von $\frac{n}{1}$ NaOH bei Anwendung von 1 g oder 1 ccm zur Analysenprobe.

Bearbeitet von M. Klar.

Bemerkung: Gewichtsprozente = Gramme CH_3COOH in 100 gr Essigsäure.
Volumgewichtsprozente = „ „ in 100 ccm „

Bei Anwendung von 1 gr Essigsäure findet man die Gewichtsprozente direkt aus den in Rubrik 2 unter „Wahre Gewichtsprozente" stehenden Zahlen, entsprechend den verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ NaOH.

Bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure zur Analyse findet man in der den verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ NaOH entsprechenden Zahl der Rubrik 2 die „scheinbaren Gewichtsprozente" (Volumgewichtsprozente). Man sucht dann in Rubrik 3 diese Zahl und findet dann in den mit dieser Zahl auf einer Linie stehenden Gewichtsprozenten der Rubrik 2 die wahren Gewichtsprozente.

ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 gr oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 gr Essigsäure	Volumgewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure	ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 gr oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 gr Essigsäure	Volumgewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure
16.66	99.96	105.53	13.90	83.40	—
61	99.66	—	83	83.—	89.17
56	99.36	—	80	82.80	—
51	99.06	104.74	70	82.20	—
46	98.76	—	65	82.—	88.11
41	98.46	—	60	81.60	—
36	98.16	—	50	81.—	87.05
31	97.86	103.92	40	80.40	—
26	97.56	—	32	80.—	85.98
21	97.26	—	30	79.80	—
16	96.96	103.06	20	79.20	—
10	96.66	—	16	79.—	84.90
16.—	96.—	102.18	10	78.60	—
15.90	95.40	—	13.—	78.—	83.83
83	95.—	101.27	12.90	77.40	—
80	94.80	—	83	77.—	82.75

ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 gr oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 gr Essigsäure	Volumgewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure	ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 gr oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 gr Essigsäure	Volumgewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure
70	94.20	—	80	76.80	—
65	94.—	100.34	70	76.20	—
60	93.60	—	65	76.—	81.67
50	93.—	99.37	60	75.60	—
40	92.40	—	50	75.—	80.59
32	92.—	98.40	40	74.40	—
30	91.80	—	32	74.—	79.50
20	91.20	—	30	73.80	—
16	91.—	97.41	20	73.20	—
10	90.60	—	16	73.—	78.44
15.—	90.—	96.41	10	72.60	—
14.90	89.40	—	12.—	72.—	77.32
83	89.—	95.40	11.90	71.40	—
80	88.80	—	83	71.—	76.23
70	88.20	—	80	70.80	—
65	88.—	94.38	70	70.20	—
60	87.60	—	65	70.—	75.13
50	87.—	93.35	60	69.60	—
40	86.40	—	50	69.—	74.03
32	86.—	92.32	40	68.40	—
30	85.80	—	32	68.—	72.93
20	85.20	—	30	67.80	—
16	85.—	91.28	20	67.20	—
10	84.60	—	16	67.—	71.83
14.—	84.—	90.23	10	66.60	—
11.—	66.—	70.73	7.50	45.—	47.56
10.90	65.40	—	40	44.40	—
83	65.—	69.62	32	44.—	46.47
80	64.80	—	30	43.80	—
70	64.20	—	20	43.20	—
65	64.—	68.52	16	43.—	45.37
60	63.60	—	10	42.60	—
50	63.—	67.42	7.—	42.—	44.28
40	62.40	—	6.90	41.40	—
32	62.—	66.32	83	41.—	43.26
30	61.80	—	80	40.80	—
20	61.20	—	70	40.20	—
16	61.—	65.21	65	40.—	42.09
10	60 60	—	60	39.60	—
10.—	60.—	64.11	50	39.—	41.—
9.90	59.40	—	40	38.40	—
83	59.—	63.—	32	38.—	39.90
80	58.80	—	30	37.80	—
70	58.20	—	20	37.20	—
65	58.—	61.90	16	37.—	38.82
60	57.60	—	10	36.60	—
50	57.—	60.80	6.—	36.—	37.73
40	56.40	—	5.90	35.40	—
32	56.—	59.70	83	35.—	36.64
30	55.80	—	80	34.80	—
20	55.20	—	70	34.20	—
16	55.—	58.59	65	34.—	35 56

ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 gr oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 gr Essigsäure	Volumgewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure	ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 gr oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 gr Essigsäure	Volumgewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure
10	54.60	—	60	33.60	—
9.—	54.—	57.49	50	33.—	34.37
8.90	53.40	—	40	32.40	—
83	53.—	56.38	32	32.—	33.39
80	52.80	—	30	31.80	—
70	52.20	—	20	31.20	32.31
65	52.—	55.28	16	31.—	—
60	51.60	—	10	30.60	31.23
50	51.—	54.18	5.—	30.—	—
40	50.40	—	4.90	29.40	—
32	50.—	53.07	82	29.—	30.16
30	49.80	—	80	28.80	—
20	49.20	—	70	28.20	—
16	49.—	51.97	65	28.—	28.92
10	48.60	—	60	27.60	—
8.—	48.—	50.87	50	27.—	27.91
7.90	47.40	—	40	26.40	—
83	47.—	49.76	32	26.—	26.94
80	46.80	—	30	25.80	—
70	46.20	—	20	25.20	—
65	46.—	48.66	16	25.—	25.87
60	45.60	—	10	24.60	—
4.—	24.—	24.81	1.90	11.40	—
3.90	23.40	—	82	11.—	11.17
83	23.—	23.74	80	10.80	—
80	22.80	—	70	10 20	—
70	22.20	—	66	10.—	10.14
65	22.—	22.68	60	9.60	—
60	21.60	—	50	9.—	9.11
50	21.—	21.62	40	8.40	—
40	20.40	—	32	8.—	8.09
32	20.—	20.57	30	7.80	—
30	19.80	—	20	7.20	—
20	19.20	—	16	7.—	7.07
16	19.—	19.51	10	6.60	—
10	18.60	—	1.—	6.—	6.05
3.—	18.—	18.46	0.90	5.40	—
2.90	17.40	—	83	5.—	5.03
83	17.—	17.41	80	4.80	—
80	16.80	—	70	4.20	—
70	16.20	—	64	4.—	4.02
65	16.—	16.36	60	3.60	—
60	15.60	—	50	3.—	3.01
50	15.—	15.32	40	2.40	—
40	14.40	—	32	2.—	2.004
32	14.—	14.28	30	1.80	—
30	13.80	—	20	1.20	—
20	13.20	—	16	1.—	1.007
16	13.—	13.24	10	0.60	—
10	12.60	—	0,5	0.30	—
2.—	12.—	12.20			

Die wenigen dem Versand vorausgehenden Kontrollanalysen sind natürlich immer durch Abwägen der Proben auf der chemischen Wage zu ermitteln, oder auch mittels der Tabelle unter exaktestem Arbeiten und genauer Innehaltung der Temperatur von 15 ° C beim Auffüllen und Abmessen der Proben.

Außer der Gehaltsermittelung der Essigsäure durch das spez. Gewicht oder durch Titration mit abgewogenen oder abgemessenen Mengen gibt es auch einige qualitative Methoden, hochprozentige Essigsäuren zu unterscheiden, und gründen sich diese darauf, daß hochprozentige Essigsäure ätherische Öle zu lösen vermag.

Bestimmung durch ätherische Öle. Citronenöl wird schon von Essigsäure von 94 Gewichtsprozent leicht im Verhältnis 1 : 10 gelöst, während Nelkenöl nur von höchst konzentrierter Säure in allen Verhältnissen gelöst wird.

Bestimmung des Erstarrungspunktes. Diesen für wirkliche quantitative Bestimmungen nicht in Betracht kommenden Proben mit ätherischen Ölen gliedert sich noch eine Essigsäurebestimmungsmethode an, welche sich auf Ermittelung des Erstarrungspunktes gründet und auch in Essigsäurefabriken hier und da ausgeführt wird.

Reine Essigsäure erstarrt schon bei + 16 bis 16,5 ° C, während verdünnte Essigsäure einen niederen Erstarrungspunkt hat, der für eine Essigsäure von 96 Gewichtsprozent bei + 3 bis + 4 ° C liegt. Dabei neigt die Essigsäure leicht zur Überkühlung, so daß oft ein plötzliches Erstarren durch Stoß etc. eintritt.

Rüdorf hat die relativen Verhältnisse von Essigsäuregehalt und Erstarrungspunkt ermittelt und zu folgender Tabelle vereinigt:

100 Teile CH_3COOH sind gemischt mit	100 Teile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
0.0 Wasser	0.0 Wasser	+ 16.7°
0.5 „	0.497 „	+ 15.65°
1.0 „	0.980 „	+ 14.80°
1.5 „	1.477 „	+ 14.0°
2.0 „	1.961 „	+ 13.25°
3.0 „	2.912 „	+ 11.95°
4.0 „	3.846 „	+ 10.50°
5.0 „	4.761 „	+ 9.4°
6.0 „	5.660 „	+ 8.2°
7.0 „	6.542 „	+ 7.1°
8.0 „	7.407 „	+ 6.25°
9.0 „	8.257 „	+ 5.3°
10.0 „	9.090 „	+ 4.3°
11.0 „	9.910 „	+ 3.6°
12.0 „	10.774 „	+ 2.7°
15.0 „	13.043 „	— 0.2°
18.0 „	15 324 „	— 2.6°
21.0 „	17.355 „	— 5.1°
24.0 „	19.354 „	— 7.4°

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man eine 2—3 cm hohe Schicht Essigsäure in ein besonders dünnwandiges Probiergläschen, und setzt ein Thermometer ein, dessen Kugel von der Säure total bedeckt sein muß, und welches nirgends an die Wand anstoßen darf. Das Ganze hängt man in ein Becherglas, welches mit der entsprechenden Kühlflüssigkeit (Eiswasser oder Wasser) gefüllt ist. Beim Erstarrungsbeginn bleibt das Thermometer eine Zeitlang stehen, um dann meist noch ein wenig zu steigen. Die höchste Anzeige wird abgelesen.

e) Analyse der Holzgeistprodukte.

I. Analyse des Rohholzgeistes.

Aus den früheren Kapiteln ist uns bekannt, daß die Holzverkohlungsanstalten kleineren und mittleren Umfanges meistens auf die Aufarbeitung des Holzgeistes verzichten, denselben vielmehr nur auf ca. 80% Tr. konzentrieren und dann in den Handel bringen, aus welchem die Holzgeistraffinieranstalten das Produkt aufkaufen. So sind die Verhältnisse in Deutschland, Amerika und auch wohl in Österreich-Ungarn. Die analytische Tätigkeit, welche dieses Produkt erfordert, ist also eine ganz verschiedene, je nachdem man als Verkäufer oder Käufer und Raffineur von Rohholzgeist auftritt.

Die analytische Betätigung des Verkäufers ist eine sehr leichte, denn er hat — weil er das Produkt selbst fabriziert — nicht mit eventuellen Beimengungen zu rechnen, auch nicht zu fürchten, daß dem Rohholzgeist schon ein Teil Mittellauf entzogen ist, kurz er hat nur dafür zu sorgen, daß seine der Faktur beigegebenen Konzentrationsangaben in seinem und seiner Konsumenten Interesse richtige sind, und daß auch sonst das Rohprodukt den geringen Qualitätsansprüchen (Mischbarkeit mit Wasser etc.) genügt.

1. Alkoholometrie des Holzgeistes.

Der Rohholzgeisthandel hat die in der Spiritusindustrie gebräuchliche Handelseinheit acceptiert, nämlich den Einkauf nach Literprozenten, und werden deshalb als Kontrollinstrumente — wiederum analog im Spiritushandel — die sogenannten Thermoalkoholometer verwandt.

Unter einem Literprozent versteht man 10 ccm absoluten Alkohol, doch pflegt man mit der größeren Einheit von 10000 Literprozent = 100 l absolutem Alkohol zu rechnen.

Der Holzgeist wird also auf dieser Basis, welche bei amerikanischem Holzgeist meist in Form von (amerikanischen) Gallonen ausgedrückt zu werden pflegt, gehandelt, und liegt es dem Verkäufer ob, den Gehalt seines Holzgeistes immer richtig zu kontrollieren, um danach berechnen zu können.

Die Kontrolle wird, wie schon oben ausgeführt wurde, mittels des bekannten Alkoholometers ausgeführt. Man unterscheidet hauptsächlich Alkoholometer nach Richter, welche die Gewichtsprozente, und Alkoholometer nach Tralles, welche die Volumprozente angeben.

Unter Gewichtsprozenten versteht man die Zahl, welche angibt, wieviel Kilo Alkohol von 100 % in 100 kg des vorliegenden Produktes enthalten sind.

Volumprozente zeigen an, wieviel Liter Alkohol von 100 % in 100 l des Produktes enthalten sind.

Zur Umrechnung der Volumprozente in Gewichtsprozente multipliziert man das spez. Gewicht des absoluten Alkohols (0,794) mit den Volumprozenten und dividiert diese Zahl dann mit dem als bekannt vorausgesetzten spez. Gewicht. Da man also überhaupt einer Tabelle bedarf, so ist es wohl einfacher, die dem spez. Gewicht entsprechenden Gewichtsprozente aus der Gewichtsprozenttabelle zu entnehmen.

Die deutsche Steuerbehörde bedient sich gleichfalls eines Alkoholometers, welches die Gewichtsprozente bei 15 ° angibt.

Die Angaben nach Gay-Lussac, bezogen auf 12 °, decken sich ungefähr mit auf 15 ° C bezogenen Tralleszahlen.

Auch die Araeometer von Baumé, Beck und Cartier und sonstige Araeometer für bestimmte „Grade“ oder spez. Gewicht sind für Konzentrationsangaben von Alkoholwassermischungen leider noch vielfach in Gebrauch.

Zur Umrechnung entnimmt man den Tabellen (siehe Chemikerkalender) die den Gradangaben entsprechenden spez. Gewicht und sucht dann in den Alkoholtabellen die dem spez. Gewicht entsprechenden Volum- oder Gewichtsprozente des Alkohols auf.

Komplizierter ist die in England gebräuchliche Alkoholometrie. Dort bezieht man alle Spirituskonzentrationsangaben auf „proof sprit“, einem Spiritus, welcher 49,3 Gewichtsprozent = 57,09 Volumprozente enthält. Ein schwächeres Produkt heißt „under proof“, ein stärkeres „over proof“.

60 ° „over proof“ bedeutet, daß 100 Volumina dieses Spiritus mit 60 Volumina Wasser verdünnt 160 Volumina proofsprit liefern.

Umgekehrt bedeutet 60 ° „under proof“ einen Weingeist, der in 100 Volumina 40 Volumina proofsprit enthält.

Unter allen Umständen ist es nötig — gleichgültig, mit welchem System man arbeitet — eine genaue Tabelle über das spez. Gewicht und die demselben entsprechende Prozentigkeit von Alkoholwassermischungen zur Hand zu haben.

Solche Tabellen gibt es in großer Anzahl, keine ist aber so vollständig und zuverlässig wie die amtlichen Tabellen zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkoholwassermischungen aus dem spez. Gewicht von K. Windisch, Verlag von Julius Springer in Berlin.

Diese Tabelle setzt allerdings die Kenntnis des spez. Gewichts bei 15° C voraus, welcher Umstand die Verwendbarkeit der Tabelle in der Praxis ziemlich erschwert

Aber es ist noch eine zweite sehr gute Tabellenzusammenstellung da, und in der „Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehaltes im Branntwein", Verlag von Julius Springer, Berlin, findet sich alles, was der Betriebsleiter bedarf.

Da diese Tabellen viel zu umfangreich sind, so muß an dieser Stelle von einer Wiedergabe abgesehen werden.

Es ist bekannt, daß die diversen Alkoholometer für eine bestimmte Temperatur eingestellt sind, meistens auf 15° C. In der Praxis ist es natürlich schwer, der Spindelung diese Temperatur immer zu Grunde zu legen, und man sieht sich deshalb gezwungen, die Messung auch bei anderen Temperaturen auszuführen, zu welchem Zwecke die Instrumente in ihrem unteren Teile als Thermometer ausgebaut sind.

Zur Kontrolle des Betriebes ermittelt der Arbeiter von jeder mit Destillat angefüllten Fastage die Prozentigkeit mit Hilfe eines Gewichtsalkoholometers und schreibt diese Zahl in Verbindung mit der Temperatur in sein Buch ein. Das Buch kommt nun in das Laboratorium und hier berechnet man aus der sogenannten „scheinbaren Stärke", an der Hand der oben genannten Tabellen, unter Berücksichtigung der Temperatur die „wahre Stärke", d. h. die Gewichtsprozente bei 15° C und aus dieser Zahl und dem Nettogewicht findet man endlich die Literprozente, auf deren Basis der Verkauf erfolgt.

Die Ausführung der Spindelung ist eine sehr einfache. Mit Hilfe eines Schöpfgläschens, eines Hebers etc. wird ein hoher, mindestens 40 mm lichte Weite zeigender, mit Fuß versehener Glascylinder, welcher absolut trocken sein muß, oder im anderen Falle 2—3 mal mit dem Holzgeist zu spülen ist, mit dem zu prüfenden gut durchmischten Holzgeist aus den Fastagen oder aus dem Mischreservoir nur soweit gefüllt, daß nach dem Einsenken der Spindel ein Überlaufen des Holzgeistes nicht eintritt. Man senkt die Spindel ein, und nachdem man sich überzeugt hat, daß dieselbe sich nirgends anlegt, also völlig frei schwimmt, und ein Temperaturausgleich zwischen dem meistens verschieden warmen (zumal im Winter) Spindelglas, der Flüssigkeit und Spindel eingetreten ist, liest man diejenige Gradanzeige ab, welche sich mit der Flüssigkeit auf einem Niveau befindet, wobei man sehr darauf achten muß in Augenhöhe abzulesen, da sonst nicht unerhebliche Fehler unterlaufen können.

Wie schon erwähnt, muß man bei größeren Temperaturdifferenzen zwischen Flüssigkeit und der Spindelvorrichtung einige Minuten mit dem Ablesen warten, bis der Thermometer zur Ruhe gekommen ist.

An der Hand der so ermittelten scheinbaren Stärke wird mit Hilfe der Tabellen, die wahre Stärke, sowie daraus und dem Nettogewicht die Literprozente festgestellt, und diese in der Faktura in Rechnung gestellt.

Man reserviert sich vor Abfüllung des Produktes in die Versandemballage ein Durchschnittsmuster und verwahrt dieses versiegelt auf, bis die Reklamationsfrist der Lieferung abgelaufen ist.

Was nun den Wert dieser auf Äthylalkohol bezogenen alkoholometrischen Konzentrationsermittelung in bezug auf die eigentliche Qualität des Rohholzgeistes anbelangt, so scheint zwischen beiden eigentlich gar kein innerer Zusammenhang zu bestehen, denn durch diese Messung erfährt man nur, daß kein Wasser vorliegt, sondern ein Gemisch von Wasser mit Produkten, welche sich mit Wasser mischen, und daß von diesen Körpern in Summa so und so viel Gewichtsprozent vorhanden sind — vorausgesetzt, daß alle die vorhandenen Körper das gleiche spez. Gewicht wie Äthylalkohol haben und mit Wasser die gleichen Kontraktionserscheinungen zeigen wie dieser.

Sehen wir uns die hauptsächlichsten der Körper, welche in ihrer Gesamtheit den Rohholzgeist bilden, daraufhin an, so sind als würdigste Repräsentanten zu nennen:

Methylalkohol, Aceton, Methylacetat, Allylalkohol,

von denen Methylalkohol und Aceton das gleiche spez. Gewicht wie Äthylalkohol und auch wohl in bezug auf das spez. Gewicht ganz ähnliche Mischungen mit Wasser geben wie dieser. In beiden Punkten entschieden abweichend hiervon sind Methylacetat und Allylalkohol, sowie die Summe der sonstigen nur in minimalen Mengen vorhandenen Begleitprodukte, welche teilweise ammoniakalischer Natur sind. Da aber auch Methylacetat und Allylalkohol nur in ca. 5—6 % (in Summa) betragenden Mengen vorhanden sind, so kann die dadurch bedingte Beeinflussung des spez. Gewichts nur eine mäßige sein, d. h. also die alkoholometrische auf Äthylalkohol bezogene Messung zeigt die Summe der vorhandenen Gewichtsprozente Methylalkohol und Aceton in für praktische Verhältnisse genügend genauer Weise an, es hat also der Handel des Rohholzgeistes auf Basis von 10000 Literprozent, anscheinend seine Berechtigung, wenigstens für den ehrlichen Verkäufer.

Für den Käufer liegt aber der Fall durchaus anders. Demselben interessiert als Raffineur nicht die Summe der Gewichtsprozente des Rohholzgeistes, sondern einzig und allein die Gewichtsprozente Methylalkohol.

Derselbe wird auch nicht mit absoluter Sicherheit alle Lieferanten und alle Zwischenhändler für unfehlbar ehrliche Menschen halten, und deshalb bei großen Bezügen aufpassen, ob dem Produkt nicht etwa schon ein Teil Mittellauf entzogen, und diesem Abgang und zur Vermeidung eines verdächtigen, anormal hohen Acetongehaltes, durch Zusatz von billigem denaturierten Spiritus (in Amerika ist dies allerdings der hohen Spirituspreise wegen unmöglich) nachgeholfen ist.

Zur Ehre der betreffenden Industrie sei es gesagt, daß solche Fälle nur ganz vereinzelt vorkommen, und daß im allgemeinen solide Verhältnisse vorliegen.

Aber Vorsicht ist immer am Platze, und deshalb muß der Käufer eine Methode zur Hand haben, welche ihm gegebenenfalls eine genaue Prüfung des vorliegenden Produktes ermöglicht, aus deren Zahlenergebnis und seinen praktischen Erfahrungen er sofort sehen kann, ob eine anormale Zusammensetzung des Rohmaterials vorliegt.

Die Prüfung des Rohholzgeistes erstreckt sich auf:

1. Methylalkohol.
2. Aceton.
3. Methylacetat.
4. Allylalkohol.
5. Ammoniak, Amine, Pyridin etc.

2. Bestimmung des Methylalkohols im Rohholzgeist.

Treten wir zunächst der Frage näher, ob es eine wirklich zuverlässige Bestimmungsmethoden von Methylalkohol gibt, so muß mit „nein" geantwortet werden, denn bei der ganz ausschließlich ausgeübten Methode der Überführung von Methylalkohol in Methyljodid und Messung desselben darf es auf ein paar Prozente nicht ankommen, wenn man mit dieser Methode arbeiten will.

Die Methode kann also nicht benutzt werden, um einen schon reinen Methylalkohol auf letzte Spuren Verunreinigungen zu prüfen, da die zahlenmässig ausgedrückten Fehlerquellen der Analyse größer sind, als die eventuell vorhandenen Fremdbestandteile.

Kommt es aber darauf an, in einem Rohprodukt den ungefähren Gehalt an Methylalkohol kennen zu lernen, in welchem Falle ein paar Prozent mehr oder weniger dem Zweck der Analyse nicht entgegenstehen, dann ist die Methode recht brauchbar.

Krell (Berliner Berichte VI, 1310) hat diese Methode zuerst angewandt. Dieselbe wurde dann von Grodzky und Krämer (Berliner Ber. VI, 1492) modifiziert und neuerdings hat das englische Gouvernement-Laboratorium derselben wiederum eine andere Gestalt gegeben, welche eine recht gute Handhabung der Methode gestattet, und deren Ausführungsdetails in der unten, S. 223, folgenden Beschreibung der Prüfung des englischen Denaturierungsholzgeistes enthalten sind. Es sei gleich hier daran erinnert, daß die Sicherheit der Methode eng mit der Beschaffenheit des jeweilig verwandten Apparates zusammenhängt. Derselbe soll möglichst ohne Gummi- und Korkverbindungen hergestellt sein, und leichtes Umwechseln als Rückfluß- und Niederschlagkühler gestatten, möglichst ohne dabei das Kölbchen los zu nehmen. Wer öfters diese Prüfungen ausführt, wird sich vom Glasbläser einen Spezialdestillierapparat herstellen lassen. Der Fehlerquellen wegen nehme man Kölbchen und Kühlrohrdurchmesser sehr klein.

In der zitierten englischen Vorschrift wird zur Berechnung der Analysenresultate (siehe S. 224) folgende Formel gegeben:

$$\frac{\text{gefundene ccm Methyljodid} \cdot 0{,}647 \cdot 100}{\text{angewandte ccm Holzgeist}} = \text{Volumprozente an Methylalkohol.}$$

Dieselbe oder vielmehr der darin zur Berechnung dienende Faktor „0,647“ ist nicht richtig, da man danach viel zu wenig Methylalkohol finden würde.

Wie schon Grodzki und Krämer nachgewiesen haben, und wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, resultieren aus 5 ccm reinstem Methylalkohol des Handels bei sorgfältigem Arbeiten 7,40—7.45 ccm Methyljodid bei 15° C unter Wasser gemessen.

Daraus berechnet sich der oben eingesetzte Faktor, welcher die 1 ccm Methyljodid entsprechende Menge Methylalkohol ausdrückt, nicht zu „0,647“, sondern zu

$$7{,}42 : 5 = 1 : x$$

$$x = \frac{5 \cdot 1}{7{,}4} = 0{,}674.$$

Es scheint also nur ein Druckfehler in der englischen Prüfungsvorschrift vorzuliegen, worauf bei Berechnung der Analysen zu achten ist.

Über den Einfluß von Methylacetat auf die Methylbestimmung als Jodid siehe gleichfalls die englische Vorschrift.

Es gelingt aber mit dieser Methode den Methylgehalt des betreffenden Rohholzgeistes so festzustellen, um konstatieren zu können, ob demselben schon wertvolle Produkte entzogen sind.

Liegt Verdacht auf Äthylalkoholbeimischung vor — Äthylalkohol wird durch obige Probe nicht erkannt, sondern mit als Methyljodid bestimmt —, so kann man gröbere Beimengungen schon aus der Siedepunktsermittelung, welcher der vorher mit Pottasche entwässerte Holzgeist unterworfen wird, erkennen.

Deutlicher noch würde man dies am Siedepunkt und spez. Gewicht des überdestillierten Jodidgemisches erkennen.

Methyljodid siedet bei 42,3° C (Cor) und Äthyljodid bei 72,5° C, und während Methyljodid ein spez. Gew. von 2,2851 bei 15° C zeigt, besitzt Äthyljodid nur ein solches von 1,943 bei 15° C.

Die Feststellung dieser physikalischen Konstanten des Destillates der Methylalkoholbestimmung genügt also wohl stets, um sich von der Abwesenheit von in Frage kommenden Mengen Äthylalkohol zu überzeugen. Außerdem sind noch in der Literatur zahlreiche mehr oder weniger umständliche Methoden zum qualitativen Nachweis von Äthylalkohol neben Methylalkohol angegeben. (Siehe Compt. rend. 82, 768. Chem. Ztg. Rep. 1887, 25. Berl. Ber. 1876, 638.)

Ist im Rohholzgeist auf die Seite 223 beschriebene Weise der wirkliche Methylgehalt ermittelt, so haben die Bestimmungen der anderen oben genannten Produkte nur noch sekundäres Interesse, nämlich um Schlüsse zu ziehen über das voraussichtliche Ausbringen an Denaturierungsholzgeist und Reinmethyl.

Von diesen Produkten bietet der Acetongehalt das nächste Interesse.

3. Bestimmung von Aceton.

Eine zur oberflächlichen Bestimmung des Acetons im Holzgeist dienende Methode haben wir bereits bei der Herstellung des Reinmethyls kennen gelernt. Dieselbe basiert auf der Unlöslichkeit von Aceton in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,3, mit welcher Holzgeist mischbar ist, und wird so ausgeführt, daß man 20 ccm Holzgeist in einem graduierten Schüttelcylinder mit 40 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,3 durchschüttelt, und dann die Mischung eine halbe Stunde der Ruhe überläßt. Nach dieser Zeit hat sich auf der Lauge eine meistens von Aldehydharz und Teerresten tiefbraun gefärbte Acetonschicht abgeschieden, deren Volumen abgelesen wird.

Will man dagegen den Acetongehalt präziser bestimmen, so benutzt man hierzu die leichte und quantitative Überführung desselben in Jodoform, welches man entweder direkt zur Wägung bringt (gewichtsanalytische Methode nach Krämer) oder indem man die von einem bekannten Jodüberschuß nicht in Jodoform verwandelte Jodmenge maßanalytisch bestimmt (Methode Messinger).

Die erstere Methode wurde früher ganz allgemein zur Prüfung des Reinmethyls wie auch des Denaturierungsholzgeistes angewandt, und während noch jetzt das Reinmethyl nach dieser Methode bestimmt wird, sind die Behörden (Steuerbehörde, Staatspulverfabriken) neuerdings dazu übergegangen, die viel schneller ausführbare, und bei richtiger Handhabung sehr gleichmäßige Resultate gebende maßanalytische Methode von Messinger anzuwenden. Diese letztere Methode ist in der weiter unten folgenden amtlichen Prüfungsvorschrift für Denaturierungsholzgeist genau angegeben.

Methode nach Krämer. Die Überführung des Acetons in Jodoform gründet sich auf folgende Gleichungen:

$$2\,CH_3COCH_3 + 12\,KOJ = 2\,CH_3COCJ_3 + 6\,KOH + 6\,KJ$$

$$2\,CH_3COCJ_3 + 2\,KOH = 2\,CHJ_3 + 2\,KC_2H_3O_2\,.$$

Bei der Methode nach Krämer führt man mit einem großen Jod- und Alkaliüberschuß das Aceton in Jodoform über, welches nach erfolgter Bildung mit Äther in Lösung gebracht wird. Von der ihrem Volumen nach bekannten Ätherlösung wird ein aliquoter Teil auf einem gewogenen Uhrglas verdunstet, getrocknet und zur Wägung gebracht.

Zur Ausführung der Methode muß der Holzgeist bezw. das Aceton soweit verdünnt werden, daß eine ca. 1 % ige Acetonlösung resultiert.

(Höhere Konzentrationen geben unter Innehaltung der nachstehend genannten Reagentienmengen falsche, d. h. zu niedere Resultate. (Vgl. Arachquesse. Fr. 29, 695. Vignon Bl. [3] 5, 748. Hintz, Zeitschr. für analytische Chemie.)

Man muß also den ungefähren Acetongehalt des Rohholzgeistes kennen, und dazu ist die Schüttelmethode mit Natronlauge sehr geeignet. 1 ccm des entsprechend verdünnten Holzgeistes gibt man in einen nicht zu weiten, genau kalibrierten Schüttelcylinder, welcher mit sehr gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen ist, und setzt alsdann 10 ccm doppelte Normalnatronlauge zu (80 g $NaOH$ in 1 Liter). Beide Flüssigkeiten werden durch Schwenken gemischt und alsdann unter Fortsetzung der Schüttelbewegung des Cylinders (hierzu gehört etwas Übung) 5 ccm Doppeltnormaljodlösung (1 l = 254 g Jod) Tropfen für Tropfen zufließen gelassen.

Das ausgeschiedene Jodoform wird nun durch Schütteln mit 10 ccm absolut alkoholfreiem, gegen Ätzkali und Kaliumjodid beständigen Äther in Lösung gebracht, wobei man jedoch keinen Verlust an Ätherlösung haben darf. Der Dichtigkeit des eingeriebenen Glasstopfens ist deshalb große Sorgfalt zuzuwenden. Alkoholhaltiger Äther gibt gleichfalls Jodoform. Unreiner Äther, welcher die Ätzkali und Kaliumjodidprobe (Ph. G. III) nicht aushält, macht erfahrungsgemäß beim Verdunsten der ätherischen Lösung Jod frei, wodurch Verluste entstehen.

Nachdem alles Jodoform durch vorsichtiges Schütteln in Lösung gebracht ist, bestimmt man das Volumen der Ätherschicht durch Einstellen des Cylinders in Wasser von 15° C, und bringt dann einen aliquoten Teil — 5 ccm — auf einem tarierten Uhrglas an staubfreiem Ort zur Verdunstung bei zerstreutem Tageslicht. Dann stellt man das Uhrglas in den Exsiccator mit der Vorsicht, neben dem Uhrglas ein Glas mit frischer H_2SO_4 aufzustellen. Nach 2 Stunden ist gewöhnlich Gewichtskonstanz erreicht, und es wird gewogen. 1 Mol. Jodoform = 394 entspricht 1 Mol. Aceton = 58.

Wird zu dieser Bestimmung 1 ccm des auf Aceton zu bestimmenden, entsprechend verdünnten Holzgeistes angewandt und bedeutet:

v = die angewandten ccm Holzgeist,
s = spez. Gewicht desselben,
V = das Gesamtvolumen der Verdünnung ausgedrückt in ccm,
n = das Volumen der Jodoformätherlösung bei 15° C in ccm,
m = den aliquoten Teil der zur Verdunstung gebrachten Ätherlösung in ccm,
a = gefundene Jodoformmenge,

so findet man die im Holzgeist enthaltenen Gewichtsprozente Aceton nach folgender Formel:

$$\frac{V \cdot \frac{a \cdot 0{,}1513 \cdot n}{m}}{v \cdot s} = \text{Gramme Aceton in 100 g Holzgeist.}$$

Bis zur Erlangung eines Resultates beansprucht diese Methode mindestens 2 bis 3 Stunden, welcher Umstand hauptsächlich dazu beigetragen hat der in ca. 10 bis 15 Minuten ausführbaren, maßanalytischen Methode von Messinger den Vorzug zu geben. Die Resultate der Methode nach Krämer und nach Messinger stimmen nicht ganz überein, indem man nach Krämer stets weniger findet und treten diese Differenzen hauptsächlich bei Bestimmung sehr kleiner Acetonmengen, z. B. im ca. 0,03 % Aceton enthaltenden Reinmethyl, in Erscheinung. Bei diesen äußerst geringen Mengen machen sich schon kleinste Fehlerquellen der Analyse geltend, und es ist durchaus keine seltene Erscheinung, daß man dabei nach Krämer 0,02 und nach Messinger 0,04 % Aceton, also doppelt so viel, findet. Bei größeren Mengen Aceton bleiben die Differenzen in normalen Grenzen, so daß man die Resultate beider Methoden gleich nennen kann.

Die nach der Methode Krämer meist um diese winzigen Prozentteile niedriger ausfallenden Resultate sind wohl auf die unvermeidlichen Verluste bei der Ausführung nach der Methode Krämer zurückzuführen und dies dürfte auch der Grund sein, warum zur quantitativen Bestimmung von Aceton im Reinmethyl noch heute der Krämerschen Methode der Vorzug seitens der Methyl-Produzenten gegeben wird.

Die maßanalytische Methode von Messinger stützt sich gleichfalls auf die Überführbarkeit des Acetons in Jodoform durch einen Jodüberschuß in alkalischer Lösung.

Die Methode entspricht den schon vorher gegebenen Gleichungen:

$$2\,CH_3COCH_3 + 12\,KOJ = 2\,CH_3COCJ_3 + 6\,KOH + 6\,KJ$$

$$2\,CH_3COCJ_3 + 2\,KOH = 2\,CHJ_3 + 2\,KC_2H_3O_2\,.$$

Das überschüssige Jod geht nach folgender Gleichung:

$$J_2 + 2\,KOH = KOJ + KJ + H_2O$$

als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium in Lösung.

Säuert man nach erfolgter Jodoformbildung das Reaktionsprodukt an, so wird alles nicht in Jodoform übergegangene und als ein Gemenge von unterjodigsaurem Kalium und Jodkalium vorhandene Jod in Freiheit gesetzt und kann in der üblichen Weise mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert werden.

Nach obigen Gleichungen gebraucht 1 Mol. Aceton (58,06) = 3 Mol. Jod (761) zur Jodoformbildung.

Daraus berechnet sich:

$$\text{Aceton} = \text{verbrauchte Jodmenge} \cdot \frac{58{,}06}{761{,}1} \text{ oder}$$

$$= \text{verbrauchte Jodmenge} \cdot 0{,}07628.$$

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. $\frac{n}{1}$ $NaOH$;
2. $\frac{n}{5}$ Jod;
3. $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;
4. $\frac{n}{10}$ Thiosulfat;
5. frische Stärkelösung.

Die letztere fertigt man kurz vor dem Gebrauche durch Schütteln von zerkleinerter Oblate (in jeder Apotheke erhältlich) mit lauwarmen Wasser und Filtration an. Letztere ist in wenigen Minuten ausgeführt, und es resultiert eine tadellos blank und scharf reagierende Stärkelösung. Da in Holzgeistraffinieranstalten diese Bestimmungen sich tagtäglich wiederholen, so richtet man sich etwas darauf ein. $\frac{n}{1}$ Natronlauge und $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure befinden sich in Flaschen, durch deren Verschlußkork geprüfte Pipetten von 50 ccm eingesetzt sind. Jodlösung und Thiosulfat werden aus Büretten zugelassen, welche mittels einer der bekannten Füllvorrichtungen direkt an die Vorratsflaschen angeschlossen sind.

Ehe man die Reagentien zur Analyse verwendet, unterwirft man dieselben einer blinden Prüfung, um zu sehen, ob in den Reagentien nicht selbst Verunreinigungen enthalten sind (z. B. Natriumnitrit), welche auf die Analyse störend wirken.

Zu diesem Zwecke gibt man 25 ccm $\frac{n}{1}$ $NoOH$ in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm, und läßt alsdann 25 ccm $\frac{n}{5}$ Jodlösung zufließen.

Darauf bleibt die Flasche verschlossen bei Zimmertemperatur ca. 10 Min. stehen und nach dieser Zeit setzt man 25 ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 zu, und titriert nun mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat unter Anwendung von Stärke zurück.

Waren die Lösungen vorher genau aufeinander eingestellt, so dürfen hierzu nicht mehr als 50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat erforderlich sein. Abweichungen hiervon sind bei den Acetonbestimmungen zu berücksichtigen.

Zur Erreichung sicherer Resultate ist es unbedingt erforderlich, zur Überführung des Acetons in Jodoform mindestens einen 25 % igen Jodüberschuß anzuwenden.

Bei unbekanntem Acetongehalt ist deshalb eine Vorbestimmung desselben erforderlich, welche man durch Schütteln mit Natronlauge ausführt. Tritt dabei keine Abscheidung ein, so hat man es gewöhnlich mit Lösungen unter 2 bis 3 % zu tun.

Am besten wendet man eine ca. 0,5 %ige Acetonlösung an und verfährt wie folgt:

10 ccm der Acetonlösung werden in den schon oben erwähnten Kolben von 250 ccm gegeben, 50 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ zupipettiert und alsdann langsam 50 ccm $\frac{n}{5}$ Jodlösung zufließen gelassen. Unter öfterem Umschütteln stellt man ca. 10 bis 15 Minuten beiseite, setzt alsdann unter Nachspülen des Stöpsels 50 ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 zur Freimachung des überschüssigen Jodes zu, und titriert alsdann mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurück, gegen Ende der Titration Stärkelösung zusetzend.

Die verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat werden unter eventueller Berücksichtigung einer Korrektur — entsprechend der Anwendung von $\frac{n}{5}$ Jodlösung auf $\frac{n}{5}$ umgerechnet und alsdann von den angewandten ccm $\frac{n}{5}$ Jodlösung abgezogen. Die Differenz ergibt die zur Jodoformbildung erforderlich gewesene Jodmenge.

Bei Anwendung von 10 ccm einer nach oben verdünnten Acetonlösung, erfährt man die in 100 g Holzgeist enthaltenen Gramme Aceton nach folgender Formel, in welcher bedeutet:

v = die ursprünglich angewandte Holzgeist- bezw. Methylalkoholmenge in ccm.
s = spez. Gewicht des Holzgeistes.
V = Gesamtvolumen der Verdünnung in ccm.
n = verbrauchte ccm $\frac{n}{5}$ Jodlösung.

$$\frac{V \cdot n \cdot 0{,}19365}{v \cdot s} = \text{Gramme Aceton in 100 g Holzgeist bezw. Methylalkohol.}$$

Andere Ausführungsformen der Messingerschen Methode siehe weiter unten unter Prüfung des Denaturierungsholzgeistes.

Methode von Denigés. In neuester Zeit ist noch eine dritte gewichts- oder maßanalytisch auszuführende Acetonbestimmungsmethode von G. Denigés (Journ. de Pharm. et de Ch. 1899. IX, 7) bekannt gegeben, welche ich nach den Ausführungen des Verfassers hier folgen lasse.

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Acetons, mit einem großen Überschuß von Mercurisulfat einen krystallinischen Niederschlag von der Formel

$$[(SO_4Hg)_2\,3\,HgO]_3\,4\,CO(CH_3)_2$$

zu geben, welcher nach dem Trocknen bei 110° C die Zusammensetzung

$$(SO_4Hg)_2 \cdot 3\,HgO \cdot CO(CH_3)_2$$

annimmt. Das hohe Molekulargewicht der entstehenden Verbindung gestattet noch den Nachweis von sehr geringen Mengen Aceton. Das erforderliche Quecksilberreagens besteht aus einer Lösung von 5 g Quecksilberoxyd in einem heißen Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser. Nach dieser Methode läßt sich Aceton in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sowohl qualitativ wie quantitativ bestimmen. Zum qualitativen Nachweis des Acetons (Pharm. Centr. 40, 1899, S. 217) in wässerigen Lösungen dürfen dieselben höchstens 10 g Aceton in 1 l enthalten, während der Gehalt in methylalkoholischer Lösung 20 g betragen darf. Von der nötigenfalls auf diesen Gehalt verdünnten wässerigen Lösung werden 2 ccm mit 2 ccm des Reagens vermischt und in lebhaft siedendes Wasser gestellt. Wenn nach weiteren zehn Minuten langem Sieden keine Trübung eintritt, ist Aceton abwesend. Bei dem geringsten Gehalt von Aceton hingegen bildet sich ein Niederschlag oder eine Trübung, welche nach frühestens 45 Sekunden ganz plötzlich erscheint. Noch 2 cg Aceton in 1 l lassen sich so erkennen. Von methylalkoholischen Lösungen verdünnt man, da reiner Methylalkohol allein eine Fällung gibt, 1 ccm mit 1 ccm Wasser und versetzt dann mit 2 ccm Reagens. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt hier bei 3 cg in 1 l. Äthylalkoholische Lösungen müssen vor Anstellung der Reaktion auf einen Gehalt von höchstens 2 % Alkohol verdünnt werden.

Quantitative Bestimmung. 25 ccm des Reagens werden mit 25 ccm der Acetonlösung, welche nicht mehr als 50 mg Aceton und höchstens 10 % Methylalkohol oder 1 % Äthylalkohol enthalten darf, in einem 90 ccm fassenden Kolben im Wasserbade zum Sieden erhitzt und 10 Minuten darin erhalten. Alsdann läßt man erkalten, sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht mit 75 bis 100 ccm kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wiegt. Durch Multiplikation mit 0,06 erhält man die Menge des in den angewandten 25 ccm enthaltenen Acetons. Noch schneller führt die Bestimmung des in Lösung gebliebenen Quecksilbers zum Ziel, indem man die Lösung nach dem Absetzen des Niederschlages zu 100 ccm ergänzt, darauf filtriert und 20 ccm des Filtrats nach der Methode des Verfassers titriert. Man versetzt dieselben mit 15 ccm Ammoniak, 50 bis 60 ccm Wasser und 10 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Cyankaliumlösung (deren Titer in ammoniakalischer Lösung mit Jodkalium als Indikator auf $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung eingestellt ist), gibt darauf einige Tropfen 20 % ige Jod-

kaliumlösung hinzu und titriert mit Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung. Bei einem Verbrauch von n ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung ergibt sich der Gehalt an Aceton in den verwandten 25 ccm Lösung zu: $(n - 0{,}4 \cdot 0{,}3)$.

Da zu der eben mitgeteilten Methode die in Arbeit genommenen 25 ccm höchstens 50 mg Aceton enthalten dürfen, ist eine vorläufige annähernde Ermittelung des Gehaltes erforderlich. Hierzu bedient sich der Verfasser eines von ihm „chronometrisch" genannten Verfahrens, welches darauf beruht, daß die Zeit, innerhalb welcher der Niederschlag ganz momentan erscheint, dem Gehalt an Aceton umgekehrt proportional ist. Man mischt in einem 16 bis 18 cm langen Reagensrohr von 18 mm lichter Weite 2 ccm des Reagens mit 2 ccm der auf $^1/_{100}$ verdünnten Acetonlösung, gießt in einen zur Hälfte mit lebhaft siedendem Wasser gefüllten Erlenmeyerschen Kolben, kocht weiter und notiert die vom Moment des Eingießens bis zum Erscheinen des Niederschlages verflossenen Sekunden. Beträgt diese Zeit weniger als 90 Sekunden, so muß die Flüssigkeit nochmals verdünnt werden und zwar auf $^1/_5$, wenn die Zeit eine Minute, auf $^1/_2$ oder $^2/_5$, wenn dieselbe 75 Sekunden betrug. Ist die Zeit hingegen weit höher als 3 Minuten, so wird man zweckmäßig versuchen, durch schwächere Verdünnung der ursprünglichen Lösung die richtige Konzentration zu finden.

Sonstige in der Literatur bekannt gewordene Acetonbestimmungsmethoden haben keinen Eingang in die Holzverkohlungsindustrie gefunden, weshalb hier von einer Wiedergabe abgesehen werden kann.

4. Bestimmung von Allylalkohol.

Das dritte Produkt, welches den Holzgeistkäufer interessiert, ist der in demselben enthaltene Allylalkohol $CH_2 : CH \cdot CH_2OH$. Der Gehalt ist nur ein relativ geringer (0,3 bis 0,5 %) und tritt der Allylalkohol, da er als wasserhaltiges Produkt bei ca. 90 bis 100° C siedet, in den Nachläufen der Methylrektifikation auf, aus denen derselbe in der früher beschriebenen Weise isoliert und im bestimmten Verhältnis dem Denaturierungsholzgeist zugesetzt wird.

Die Ermittelung des Allylalkohols gründet sich auf die direkte Additionsfähigkeit, welche derselbe als ungesättigter Alkohol der Gruppe $C_2H_{2n}O$ Brom gegenüber aufweist. Bei Bindung von 2 Atomen Brom von 1 Mol. Allylalkohol, würden 2 Mol. addiertes Brom (160) = 1 Mol. Allylalkohol (58) anzeigen. Diese stöchiometrischen Verhältnisse können aber bei der Bromierung von Rohholzgeist oder Denaturierungsholzgeist die wirklich vorhandenen Allylmengen nicht genau wiedergeben, weil bei der Bromierung derselben die außer Allylalkohol vorhandenen Fremdkörper nicht ohne Einfluß auf das Brom sind.

Über Herstellung der Bromlösung und Ausführung der Bromierung siehe die weiter unten folgenden Vorschriften zur Prüfung des Denaturierungs-

holzgeistes der deutschen, österreichischen und englischen Regierung, und wird es sich bei dieser Probe empfehlen, die deutsche Anweisung S. 220 zu benutzen.

Bei Anwendung einer Bromlösung, welche 0,703 Brom enthält, und einem Verbrauch von ca. 30 ccm Holzgeist zur Entfärbung dieser Brommenge sind ungefähr 1 bis 1,25 % Allylalkohol zugelassen.

5. Bestimmung von Methylacetat.

Von sonstigen bei einer Analyse des Rohholzgeistes zu berücksichtigenden Körpern ist nur noch Methylacetat zu nennen, welches sich während der Verkohlung aus Methyl- und Essigdämpfen bildet. Jedenfalls ist im Rohholzessig ein großer Prozentsatz des Methyls als Methylacetat vorhanden, welches erst beim Durchstreichen durch die Kalkmilch des Dreiblasensystems und der meist unter Kalkzusatz ausgeführten ersten Rektifikation des Rohholzgeistwassers zum größten Teil in seine Komponenten zerlegt wird; doch entziehen sich gewisse Mengen der Verseifung und bilden deshalb einen Bestandteil des Rohholzgeistes.

Die Bestimmung erfolgt durch Verseifen mit Natronlauge, wie dies in der englischen Prüfungsvorschrift für Denaturierungsholzgeist angegeben ist.

II. Analyse des Denaturierungsholzgeistes.

Wir kommen nun zur Prüfung des sogenannten Denaturierungsholzgeistes, dessen Gewinnungsweise wir schon früher kennen gelernt haben.

Trotz der mannigfachsten Vorschläge von Denaturierungsmitteln, welche sich alle Jahre um einige vermehren, hat bisher doch keines einer nicht nachweisbaren Herausschaffung aus dem Sprit so gut widerstanden, als gerade der sogenannte „Denaturierungsholzgeist", welcher die Begleitprodukte des Rohholzgeistes infolge des daraus abgeschiedenen Methylalkohols in konzentrierter Form enthält; es ist also nicht der Methylalkohol, welcher denaturierend wirkt — derselbe ist im reinen Zustande genau so trinkbar wie Äthylalkohol — sondern die Begleitprodukte, speziell Ketone und Allylalkohol. Bisher ist es noch nicht gelungen, dieselben aus dem denaturierten Spiritus spurlos zu entfernen.

Da die sonstigen Eigenschaften der mit Holzgeist denaturierten Produkte keine besonders unangenehmen sind, auch der Preis noch zu bezahlen ist, und durch Annahme dieses Produktes als Denaturierungsmittel den Holzgeistraffinerien eine große Erleichterung im Betriebe geschaffen ist, so haben die meisten der denaturierenden Staaten ein bestimmtes Destillat des Rohholzgeistes als Denaturierungsmittel zugelassen.

Folgend sollen nun die Ansprüche und Prüfungsmethoden aufgeführt werden, welche einige Staaten (Deutschland, Österreich, England) an den Denaturierungsholzgeist aufgestellt haben.

Untersuchung des deutschen Denaturierungsholzgeistes, gemäß den Vorschriften der Steuerbehörde.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung in einem Liter destillierten Wassers.

2. Siedepunkt. 100 ccm Holzgeist werden in einem Kupferkolben mit kurzem Halse von 180 bis 200 ccm Raumgehalt gebracht und der Kolben auf eine Asbestplatte mit einem kreisförmigen Ausschnitte von 30 mm Durchmesser gestellt. Auf diesen Kolben wird ein mit einer Kugel versehenes, 12 mm weites und 170 mm langes Siederohr aufgesetzt, das durch ein, 1 cm über der Kugel seitlich angesetztes Rohr mit einem Liebigschen Kühler verbunden wird, dessen Wasserhülle mindestens 400 mm lang ist. Durch die obere Öffnung des Siederohres wird ein amtlich beglaubigtes, die Temperaturen von 0° bis 200° anzeigendes Thermometer so eingeführt, daß dessen Quecksilbergefäß die Mitte der Kugel einnimmt. Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute etwa 5 ccm Destillat übergehen; das Destillat wird in einem in Kubikcentimeter geteilten Glascylinder aufgefangen. Es sollen bei 75° und bei dem normalen Barometerstande von 760 mm mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Beträgt der Barometerstand während der Destillation nicht 760 mm, so sollen für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, z. B. sollen bei 770 mm Barometerstand 90 ccm bei 75,3° übergegangen sein und bei 750 mm Barometerstand 90 ccm bei 74,7°.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Mischung geben.

4. Gehalt an Aceton.

a) Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 Dichte sollen nach einer halben Stunde mindestens 5 ccm des Holzgeistes abgeschieden sein.

b) Titration. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird mit 10 ccm Doppeltnormalnatronlösung versetzt. Darauf werden 40 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung unter Umschütteln hinzugefügt und die Mischung drei Minuten nach Beginn des Zusetzens der Jodlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Jodüberschuß wird mit $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung, zurücktitriert. Es sollen mindestens 22 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung durch den Holzgeist gebunden werden. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll während des Versuches zwischen 15° und 20° liegen. Die angesäuerte Lösung soll entweder farblos bleiben oder doch nach Zusatz von höchstens 4 ccm Thiosulfatlösung farblos werden.

5. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, die nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer verdünnten Schwefelsäure von 1,29 Dichte versetzt. Zu diesem Gemische, das eine Lösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette mit einer genügend (im Lichten etwa 2 mm) weiten Ausflußspritze tropfenweise unter fortwährenden Umrühren solange Holzgeist zugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Das Tropfen soll so geregelt werden, daß in einer Minute annähernd 10 ccm Holzgeist ausfließen. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfung der Aufnahmefähigkeit für Brom ist stets bei vollem Tageslicht auszuführen, die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20° nicht übersteigen.

Anweisung zur Herstellung der Bromsalzlösung.

Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsiccator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, die vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

Anleitung der österr.-ungar. Regierung zur Prüfung des Denaturierungsholzgeistes.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll der vorgeschriebenen Farbentype[1]) entsprechen.

Zur Vergleichung mit der Farbentype ist der Holzgeist in das hierzu bestimmte Probefläschchen zu füllen und letzteres mit der breiten Fläche neben die Farbentype auf ein Blatt weißes Papier aufzulegen.

2. Das spez. Gewicht des Holzgeistes darf 0,840 nicht übersteigen, das heißt, seine mit einem geaichten 100-teiligen Alkoholometer zu ermittelnde Stärke darf nach Reduktion auf die Normaltemperatur von 13° R nicht geringer sein als 88 %.

3. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einem Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit einer Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist. Durch die obere Öffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit 100-teiliger Skala[2]) eingeführt, dessen Quecksilbergefäß

[1]) Jede Farbentype besteht aus einem Probefläschchen von bestimmter Größe und Form und aus zwei gelben Glasplatten, wovon eine als Reserveplatte dient. Der Bezug dieser Farbentypen erfolgt durch das Ökonomat der Finanzlandesdirektion Wien.

[2]) Zur Prüfung des Holzgeistes sind Thermometer von — 1 bis + 80° C. und mit einer Genauigkeitsgrenze von ± 0.25° C. bestimmt. Der Bezug dieser Thermometer erfolgt durch das Ökonomat der Finanzlandesdirektion Wien.

bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Auch darf die Skala des Thermometers nicht allzuweit aus dem Dampfraume herausragen. Der Kolben wird so mäßig erhitzt, daß das übergegangene Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduierten Glascylinder aufgefangen, und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalen Barometerstand mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom Normalen ab, so soll für je 30 mm ein Grad in Abrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 73,3°, bei 750 mm bei 74,7° übergegangen sein.

4. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder nur schwach opalisierende Mischung geben.

5. Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gew. sollen nach einer halben Stunde mindestens 5 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.[3])

6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 gr Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette tropfenweise unter fortwährendem Umrühren solange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmsfähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen.[4])

Anweisung zur Herstellung der Bestandteile der Bromlösung.

a) Bromsalze. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsiccator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind.

[3]) Hierbei ist in folgender Weise zu verfahren:

Zum Durchschütteln der vorgeschriebenen Mengen von Holzgeist und Natronlauge ist ein 100 ccm fassender, graduierter und mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbarer Meßcylinder zu verwenden. Das Durchschütteln selbst hat in horizontaler Richtung und in mäßiger Weise eine halbe Minute lang zu erfolgen.

[4]) Diesbezüglich ist folgender Vorgang einzuhalten: Die vorschriftsmäßige Bereitung der Mischung der Bromsalzlösung mit Schwefelsäure ist stets zweimal und zwar jedesmal in einem etwa 200 ccm fassenden Glasfläschchen mit eingeschliffenem Stöpsel vorzunehmen. Zu diesem Gemische in dem einen Fläschchen werden aus der in 0,1 ccm geteilten Bürette in ununterbrochenem Strahle auf einmal 20 ccm Holzgeist zufließen gelassen, während zu dem Gemische im zweiten Fläschchen ebenso 30 ccm Holzgeist zugegossen werden, und dann beide unter öfterem, mäßigen Umschütteln beobachtet. Nach Ablauf von 6 Minuten muß die mit 20 ccm Holzgeist versetzte Bromlösung noch deutlich gelb gefärbt, dagegen jene mit 30 ccm Holzgeistzusatz bereits entfärbt erscheinen.

abgewogen und im Wasser gelöst. Die Lösung wird zu einem Liter aufgefüllt.

b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure wird mit 3 Volumen Wasser vermischt. Das Gemisch läßt man erkalten.

Prüfungsvorschrift der englischen Regierung für Denaturierungsholzgeist.

Der Holzgeist muß genügend unrein sein, um denselben dem methylierten Spiritus im Verhältnis: ein Teil Holzgeist und neun Teile Feinsprit zumischen zu können. Dieser Zusatz wirkt nach der Ansicht des Leiters des Gouvernementlaboratoriums so ekelerregend, daß diese Mischung weder für sich allein, noch verdünnt mit anderen Spirituosen für den menschlichen Genuß dienen kann.

Der zur Denaturierung zulässige Holzgeist muß folgenden Prüfungsansprüchen genügen:

a) Zur Entfärbung einer 0,5 g Brom enthaltenden Bromlösung sollen nicht mehr als 30 ccm Holzgeist erforderlich sein (Allylgehalt).

b) Der Holzgeist muß gegenüber Lakmus neutral oder nur gering alkalisch sein und sollen zur Neutralisation von 25 ccm nicht weniger als 5 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure bei Anwendung von Methylorange als Indikator notwendig sein (Gehalt an Aminen, Pyridinen und anderen organischen Basen, welche mit Methylorange als Indikator titriert werden können).

Der Holzgeist soll enthalten:

a) Nicht weniger als 72 Volumprozent Methylalkohol.

b) Nicht mehr als 10 g Aceton, Aldehyd und höhere Ketone, bestimmt durch Überführung in Jodoform nach der Methode von Messinger, in 100 ccm.

c) Nicht mehr als 3 g Ester in 100 ccm, bestimmt als Methylacetat durch Verseifung.

Die folgenden Ausführungsdetails, wie solche zur Feststellung der oben genannten Prüfungen im Gouvernementslaboratorium gehandhabt werden, sind für die Zwecke des Handels publiziert.

Bromentfärbung.

Die Normalbromlösung wird durch Auflösen von 12,406 g Bromkalium und 3,481 g bromsaures Kalium in einem Liter frischaufgekochtem destillierten Wasser hergestellt.

50 ccm dieser Normallösung (= 0,5 g Brom) werden in eine, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche von 200 ccm eingebracht. Dann setzt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 4) zu und schüttelt ein wenig um. Nach wenigen Minuten läßt man den Holzgeist aus einer Bürette langsam in die hellbraune Bromlösung einfließen, bis die letztere entfärbt ist. Hierfür sollen nicht mehr als 30 ccm Holzgeist verbraucht werden.

Alkalimetrische Prüfung mit Methylorange.

Der Holzgeist soll schwach sauer sein gegen Phenolpthaleïn, mäßig alkalisch oder neutral, seltener sauer gegen Lakmus und stets alkalisch gegen Methylorange, wegen seines Gehaltes an organischen Basen, welche weder von Lakmus noch Phenolphtaleïn angezeigt werden.

In zwei Bechergläser werden je 25 ccm Holzgeist eingebracht, und eine Partie unter Verwendung von einigen Tropfen Lakmuslösung und die andere mittels Methylorange als Indikator mit $\frac{n}{10}$ Normalsäure titriert. Zur Neutralisation mit Lakmus als Indikator sind ca. 0,1 bis 0,2 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure erforderlich (Ammoniakgehalt). Die mit Methylorange titrierte Probe zeigt eine größere Gesamtalkalität und sind zur Neutralisation 5 bis 6 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure erforderlich.

Die Gesamtalkalität, welche mit Lakmus geringer ausfällt, wird als „Methylorangealkalität" bezeichnet, und sollen zur Neutralisation für 25 ccm Holzgeist nicht weniger als 5 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure erforderlich sein.

Bestimmung des Methylalkohol.

22 g grobgepulvertes Jod und 5 ccm destilliertes Wasser werden in eine kleine Flasche eingefüllt und durch Einstellen in Eiswasser gekühlt. Dann werden 5 ccm Holzgeist (60° overproof) zugefügt, die Flasche verschlossen, der Inhalt gelinde geschüttelt, und das Fläschchen 10 bis 15 Minuten in das Eiswasserbad gestellt.

Nach vollständiger Abkühlung werden 2 g roter Phosphor zu de Holzgeistjodmischung gegeben, und das Fläschchen unverzüglich an einen Rückflußkühler angeschlossen.

Die Reaktion beginnt bald und muß durch Einstellen des Kölbchens in ein kaltes Wasserbad gemäßigt werden, da Holzgeist verloren gehen kann, wenn die Reaktion zu heftig wird. Nach ungefähr 15 bis 20 Minuten, wenn die Reaktion sichtlich nachgelassen hat, wird das Wasserbad allmählich auf 75° C erhitzt, und unter öfterem Schütteln des Kölbchens wird dasselbe 15 bis 20 Minuten dieser Temperatur ausgesetzt. Das

Wasserbad wird dann entfernt und der Apparat ungefähr eine Stunde bis zur völligen Abkühlung stehen gelassen. Dann wird der Kühler als Niederschlagskühler umgestellt und nun das Methyljodid langsam — anfangs bei niederer Temperatur, gegen Ende erst mit kochendem Wasserbad — abdestilliert. Das zu einer Spitze ausgezogene Ende des Kühlers taucht in Wasser, welches sich in einem graduierten Cylinder befindet. Das Methyljodid sammelt sich unter dem Wasser an, und wird das Volumen desselben bei 15° C abgelesen.

Die Volumprozente des untersuchten Holzgeistes an Methylalkohol werden durch folgende Formel gefunden:

$$\frac{\text{gefundene ccm Methyljodid } 0.647^{1}) \cdot 100}{\text{angewandte ccm Holzgeist}} = \text{Volumprozente an Methylalkohol}$$

oder, wenn 5 ccm Holzgeist verwandt sind:

$$\text{gefundene ccm Methyljodid} \cdot 12{,}94^{1}) = \text{Volumprozente an Methylalkohol.}$$

Ester, Acetale geben gleichfalls Methyljodid bei diesem Prozeß, und ist deshalb eine entsprechende Menge Methylalkohol von dem nach oben berechneten Methylalkohol in Abzug zu bringen. Von der praktischen Seite betrachtet, kommt jedoch nur Methylacetat im Holzgeist in solchen Mengen vor, welche das nach oben erhaltene Resultat beeinflussen könnten. Die in 100 ccm nach der weiter unten angegebenen Methode ermittelten Gramme Methylacetat, multipliziert mit 0,5405 gibt die von den aus der gefundenen Methyljodidzahl berechneten Methylprozenten in Abzug zu bringende Menge Methylalkohol.

Prüfung auf Aceton.

25 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ werden in eine mit Glasstopfen versehene Flasche von 200 ccm Fassungsraum gebracht. Dann fügt man 0,5 ccm Holzgeist zu. Nach dem Durchschütteln stellt man 5 bis 10 Minuten bei Seite. Aus einer Bürette läßt man alsdann langsam, Tropfen für Tropfen, unter andauerndem Umschwenken $\frac{n}{5}$ Jodlösung zufließen, bis der obere Teil der Lösung nach minutenlangem Stehen völlig klar ist. Es werden dann noch einige Kubikzentimeter Jodlösung zugefügt, und muß zur Erreichung gleichmäßiger Resultate mindestens ein Überschuß von 25 % an Jod vorhanden sein. Nach dem Umschütteln stellt man die Mischung wiederum 10 bis 15 Minuten bei Seite und fügt alsdann 25 ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 zu.

[1]) Die Zahlen 0,647 und 12,94 sind anscheinend Druckfehler und müssen 0,674 bezw. 12,48 heißen, siehe entsprechende Berechnung auf Seite 210.

Dadurch wird der vorhandene Jodüberschuß in Freiheit gesetzt, und mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat und Stärkelösung zurücktitriert. Die verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat, multipliziert mit 0,5 werden von der angewandten $\frac{n}{5}$ Jodlösung abgezogen und dann aus der Differenz der Acetongehalt nach folgender Formel berechnet:

$$\text{verbrauchte ccm } \frac{n}{5} \text{ Jodlösung} \cdot 0{,}3876 = \left.\begin{array}{l}\text{Gramme Aceton in}\\ 100 \text{ ccm Holzgeist.}\end{array}\right.$$

Diese Zahl schließt alle anderen Ketone oder sonst jodoformbildenden Körper mit ein. Wenn der Acetongehalt ein größerer ist, wird weniger von dem Holzgeist genommen, oder es werden 10 ccm des Holzgeistes mit 10 ccm acetonfreiem Methyl verdünnt und dann 0,5 ccm zur Acetonbestimmung angewandt.

Bestimmung des Estergehaltes.

5 ccm Holzgeist werden in einer Druckflasche von 150 ccm Inhalt mit 20 ccm frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser verdünnt, und dann 10 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ zugefügt, die Flasche sorgfältig verschlossen und mindestens 2 Stunden auf 100° C erwärmt. Der Inhalt wird dann in ein Becherglas gespült und der Überschuß mit $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 unter Verwendung von Phenolphtaleïn zurücktitriert. Aus der Differenz der angewandten ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ und der zum Zurücktitrieren verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 berechnet sich der Methylacetatgehalt nach folgender Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{0{,}074 \cdot \text{verbrauchte ccm } \frac{n}{1} NaOH \cdot 100}{\text{verwandte ccm Holzgeist}} =\end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Gramme Methylacetat in}\\ 100 \text{ ccm Holzgeist.}\end{array}$$

Oder wenn 5 ccm Holzgeist verwandt wurden:

$$\left.\begin{array}{l}1{,}48 \cdot \text{verbrauchte ccm } \frac{n}{1} NaOH =\end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Gramme Methylacetat in}\\ 100 \text{ ccm Holzgeist.}\end{array}$$

III. Analyse vom Reinmethyl.

Wir kommen nun zur Prüfung des letzten Holzgeistproduktes des reinen Methylalkohols, sogenannten Reinmethyls.

Derselbe findet, wie schon früher ausgeführt, seine Hauptverwendung in der Anilinindustrie.

Die Praxis hat nun ergeben, daß die Ausbeuten der Anilinfabriken bei Anwendung von unreinem Methylalkohol sehr zurückgehen und dadurch erheblicher Materialverlust eintritt, daß 1 kg des im Methyl enthaltenen Aceton ca. 5 kg Anilin nutzlos beansprucht.

Darum stellen die Anilinfabriken sehr hohe Ansprüche an das Reinmethyl, über dessen Reinheitsgrad sich die Interessenten geeinigt haben durch Aufstellung folgender Prüfungsdetails:

Qualitätsforderungen für Reinmethyl
(maximal 0,1 % Aceton).

1. Aussehen: wasserhell und vollkommen klar.

2. Der Methylalkohol muß bei 15° C mindestens 99 %, gemessen mit der Trallesspindel, zeigen.

3. Spez. Gewicht bei 15° C = 0,7970.

4. Bei der Destillation müssen mindestens 95 % innerhalb eines Grades (65,6 bi s66,6° C) des hundertteiligen Thermometers übergehen. Temperaturintervall 65 bis 70° C.

5. Methylalkohol muß frei sein von fremden Bestandteilen, und darf der Acetongehalt im Maximum 0,1 Gewichtsprozent, bestimmt nach der Methode von Krämer, betragen.

6. 1 Volumen Holzgeist mit 2 Volumen konz. Schwefelsäure von 66° Bé gemischt, darf höchstens eine leichtgelbe, aber keine braune Färbung annehmen.

7. Methylalkohol, in jedem Verhältnis mit konz. Natronlauge gemischt, muß farblos bleiben.

8. 5 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Permanganatlösung (1 : 1000) gemischt, dürfen sich nicht sofort entfärben.

9. 25 ccm Methylalkohol müssen nach Zusatz von 1 ccm Bromlösung (1 Brom in 80 Essigsäure von 50 %) eine gelbe Farbe behalten.

10. Die Reaktion des Methylalkohols muß neutral sein.

11. Einige Tropfen Phenolphtaleïn dürfen keine Rötung hervorbringen; dieselbe muß jedoch deutlich nach Zusatz von 1 ccm $^1/_{10}$ Natronlauge eintreten.

12. Der Methylalkohol muß in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sein und darf die Mischung weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung resp. Niederschlag zeigen.

Diese Prüfung läßt in Bezug auf einen hohen resp. höchsten Reinheitsgrad nichts zu wünschen übrig.

Bezüglich der Prüfungspunkte 1, 2, 3, 7, 9, 10, 11 und 12 ist besonderes nicht zu bemerken, da diese Reaktionsausführungen keinerlei Vorsicht bedürfen.

Mit großer Vorsicht muß die Ausführung der Siedepunktsbestimmung nach Position 4 geschehen. Hierbei handelt es sich um eine durchaus wissenschaftlich durchzuführende Prüfung, und müssen alle die für eine wissenschaftliche Siedepunktsbestimmung erforderlichen Kautelen, wie völlig im Dampf befindliches Thermometer, Korrektur nach dem Barometerstand etc. Berücksichtigung finden, da sonst übereinstimmende und richtige Resultate nicht zu erwarten sind. Es möge noch daran erinnert werden, daß sich Prüfer und Nachprüfer bezw. Verkäufer und Käufer genau über die anzuwendenden Apparatdetails zu einigen haben, da schon bei Anwendung anderer Materialien (Glas- oder Kupferkolben) Differenzen im Resultate eintreten.

Man kann sich der in der deutschen Prüfungsvorschrift des Denaturierungsholzgeistes beschriebenen Siedepunktsbestimmung bedienen (S. 219), doch mit dem Unterschiede, daß man zur Beheizung besser ein Wasserbad anwendet und ein Zincksches Thermometer benutzt, so daß ein herausragender Thermometerteil nicht vorhanden ist.

Die daselbst angegebenen Siedepunktskorrekturen nach dem jeweiligen Barometerstand sind auch für Methylalkohol anwendbar.

Bezüglich des Acetongehaltes ist zu bemerken, daß die Ansprüche der Konsumenten meist noch weiter gehen, und daß sich die Fabriken aus Gründen der Konkurrenz genötigt sehen, Reinmethyl mit nur 0,03 % Aceton und noch darunter abzugeben.

Die Acetonbestimmung nach Krämer ist bereits auf S. 211 eingehend behandelt worden, und sei auf diese Stelle verwiesen.

Bei der Ausführung der Schwefelsäureprobe ist natürlich auf große Sauberkeit des Reagensglases Wert zu legen, und dieses am besten vor der Probe ein oder zweimal mit konz. H_2SO_4 zu spülen. Erst dann stellt man die Probe an und ist sicher, daß nicht durch vorhandene Unreinigkeiten Braunfärbung der Säure und dadurch Täuschung eintritt.

Die Permanganatprobe bedarf gleichfalls einiger Aufmerksamkeit und großer Sauberkeit. Man tut nicht gut, die zu prüfende Durchschnittsprobe des meistens in Ballons befindlichen Methylalkohols aus den Ballons durch Ansaugen mittels Pipette zusammenzustellen, da auf diese Weise leicht etwas Speichel zufließen kann, wodurch die Permanganatprobe unter Umständen beeinflußt wird.

Am besten nimmt man die Probe, indem man die Pipette mit der weiten Öffnung nach unten (Spitze nach oben) in den Balloninhalt einsenkt, die Spitze dann mit dem Finger abschließt, die Pipette aushebt und den Inhalt derselben in die Sammelflasche des Durchschnittsmusters fließen läßt.

Übrigens tritt niemals Entfärbung der Permanganatlösung sofort ein, sondern es kann bei unreinem Methyl nur von einer Verfärbung die Rede sein. Dem Anfänger ist das Erkennen dieser „Verfärbung" nicht immer leicht, und ist es in solchen Fällen zu empfehlen, eine Gegenprobe mit einem der Prüfung entsprechenden Alkohol zur Hand zu haben.

C. Gehaltstabellen über Schwefelsäure, Salzsäure, Alkohol.

(Nach Chemik. Kalender.)

Schwefelsäure (Lunge und Isler).

Vol. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO^3	Proz. H^2SO^4	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO^3	H^2SO^4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1.000	0	0	0.07	0.09	0.12	0 14	0.001	0.001	0.001	0.001
1.005	0.7	1	0.68	0.83	1.06	1.33	0.007	0 008	0.011	0.013
1.010	1.4	2	1.28	1.57	2.01	2.51	0.013	0.016	0 020	0.025
1.015	2.1	3	1.88	2.30	2 95	3.68	0.019	0.023	0.030	0.037
1.020	2.7	4	2.47	3 03	3.88	4.85	0.025	0.031	0.040	0.050
1.025	3.4	5	3.07	3.76	4.82	6.02	0.032	0.039	0.049	0.062
1.030	4.1	6	3.67	4.49	5.78	7.18	0.038	0.046	0 059	0.074
1.035	4.7	7	4.27	5.23	6.73	8.37	0.044	0.054	0.070	0.087
1.040	5.4	8	4.87	5.96	7.64	9.54	0.051	0.062	0.079	0 099
1.045	6.0	9	5.45	6.67	8.55	10.67	0.057	0.071	0.089	0.112
1.050	6.7	10	6.02	7.37	9.44	11.79	0.063	0.077	0.099	0.124
1.055	7.4	11	6.59	8.07	10.34	12.91	0.070	0.085	0.109	0.136
1.060	8.0	12	7.16	8.77	11 24	14.03	0.076	0.093	0.119	0.149
1.065	8.7	13	7.73	9.47	12.14	15.15	0.082	0.102	0.129	0.161
1.070	9.4	14	8.32	10.19	13.05	16.30	0.089	0.109	0.140	0.174
1.075	10.0	15	8.90	10.90	13.96	17.44	0 096	0 117	0.150	0.188
1.080	10.6	16	9.47	11.60	14.87	18.56	0.103	0.125	0.161	0.201
1.085	11.2	17	10.04	12.30	15.76	19.68	0.109	0.133	0 171	0.213
1.090	11.9	18	10.60	12.99	16.65	20.78	0.116	0.142	0.181	0.227
1.095	12.4	19	11.16	13.67	17.52	21.87	0.122	0.150	0.192	0.240
1.100	13.0	20	11.71	14.35	18.39	22.96	0.129	0.158	0.202	0.253
1.105	13.6	21	12.27	15.03	19.26	24.05	0.136	0.166	0.212	0.265
1.110	14.2	22	12.82	15.71	20.13	25.14	0.143	0.175	0.223	0 279
1.115	14.9	23	13 36	16.36	20.96	26.18	0 149	0.183	0.234	0.292
1.120	15.4	24	13.89	17.01	21.80	27.22	0.156	0.191	0.245	0.305
1.125	16.0	25	14.42	17.66	22.63	28 26	0.162	0.199	0.255	0.318
1.130	16.5	26	14.95	18.31	23.47	29.30	0.169	0.207	0 265	0.331
1.135	17.1	27	15.48	18.96	24.29	30.34	0.176	0.215	0 276	0.344
1.140	17.7	28	16 01	19.61	25.13	31.38	0.183	0.223	0.287	0 358
1.145	18.3	29	16.54	20.26	25.96	32.42	0.189	0.231	0 297	0.371
1.150	18.8	30	17.07	20.91	26.79	33.46	0.196	0.239	0.308	0.385
1.155	19.3	31	17.59	21.55	27.61	34.48	0 203	0.248	0.319	0 398
1.160	19.8	32	18.11	22.19	28.43	35.50	0.210	0.257	0.330	0.412

Vol. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO^3	Proz. H^2SO^4	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO^3	H^2SO^4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1.165	20.3	33	18.64	22.83	29.25	36.53	0·217	0.266	0.341	0.426
1.170	20.9	34	19.16	23.47	30·07	37.55	0·224	0·275	0.352	0.439
1.175	21.4	35	19.69	24.12	30·90	38.59	0·231	0·283	0.363	0.453
1.180	22.0	36	20.21	24.76	31·73	39.62	0·238	0.292	0.374	0.467
1.185	22.5	37	20.73	25.40	32·55	40.64	0·246	0.301	0.386	0.481
1.190	23.0	38	21.26	26.04	33·37	41.66	0·253	0.310	0.397	0.496
1.195	23.5	39	21.78	26.68	34·19	42.69	0·260	0.319	0.409	0.511
1.200	24.0	40	22.30	27.32	35·01	43.71	0·268	0·328	0.420	0.525
1.205	24.5	41	22.82	27.95	35·83	44.72	0·275	0·337	0.432	0.539
1.210	25.0	42	23.33	28.58	36.66	45.73	0·282	0.346	0.444	0.553
1.215	25.5	43	23.84	29.21	37.45	46.74	0·290	0.355	0.455	0.568
1.220	26.0	44	24.36	29.84	38·23	47.74	0·297	0.364	0.466	0.583
1.225	26.4	45	24.88	30.48	39·05	48.77	0·305	0·373	0.478	0.598
1.230	26.9	46	25.39	31.11	39·86	49.78	0·312	0.382	0.490	0.612
1.235	27.4	47	25.88	31.70	40.61	50.72	0·320	0.391	0.502	0.626
1.240	27.9	48	26.35	32.28	41.37	51.65	0·327	0.400	0.513	0.640
1.245	28.4	49	26.83	32.86	42.11	52.58	0·334	0.409	0.524	0.655
1.250	28.8	50	27.29	33.43	42.84	53.49	0·341	0·418	0.535	0.669
1.255	29.3	51	27.76	34.00	43.57	54.40	0·348	0·426	0.547	0.683
1.260	29.7	52	28.22	34.57	44.30	55.31	0·356	0·435	0.558	0.697
1.265	30.2	53	28.69	35.14	45.03	56.22	0·363	0·444	0.570	0.711
1.270	30.6	54	29.15	35.71	45.76	57.14	0·370	0·454	0.581	0.725
1.275	31.1	55	29.62	36.29	46.50	58.06	0·377	0·462	0.593	0.740
1.280	31.5	56	30.10	36.87	47.24	58.99	0·385	0·472	0.605	0.755
1.285	32.0	57	30.57	37.45	47.99	59.92	0·393	0·481	0.617	0.770
1.290	32.4	58	31.04	38.03	48.73	60.85	0·400	0·490	0.629	0.785
1.295	32.8	59	31.52	38.61	49.47	61.78	0·408	0·500	0.641	0.800
1.300	33.3	60	31.99	39.19	50.21	62.70	0·416	0·510	0.653	0.815
1.305	33.7	61	32.46	39.77	50.96	63.63	0·424	0·519	0.665	0.830
1.310	34.2	62	32.94	40.35	51.71	64.56	0·432	0·529	0.677	0.845
1.315	34.6	63	33.41	40.93	52.45	65.45	0·439	0·538	0.689	0.860
1.320	35.0	64	33.88	41.50	53.18	66.40	0·447	0·548	0.702	0 876
1.325	35.4	65	34.35	42.08	53.92	67.33	0·455	0·557	0.714	0.892
1.330	35.8	66	34.80	42.66	54.67	68.26	0·462	0·567	0.727	0.908
1.335	36.2	67	35.27	43.20	55.36	69.12	0·471	0·577	0.739	0.923
1.340	36.6	68	35.71	43.74	56.05	69.98	0·479	0·586	0.751	0.938
1.345	37.0	69	36.14	44.28	56.74	70.85	0·486	0·596	0.763	0.953
1.350	37.4	70	36.58	44.82	57.43	71.71	0·494	0·605	0.775	0.968
1.355	37.8	71	37.02	45.35	58.11	72.56	0·502	0·614	0.787	0.983
1.360	38.2	72	37.45	45.88	58.79	73.41	0·509	0·624	0.800	0.998
1.365	38.6	73	37.89	46.41	59.48	74.26	0·517	0·633	0.812	1.010
1.370	39.0	74	38.32	46.94	60.15	75.10	0·525	0·643	0.824	1.024
1.375	39.4	75	38.75	47.47	60.83	75.95	0·533	0·653	0.836	1.044
1.380	39.8	76	39.18	48.00	61.51	76.80	0·541	0·662	0.849	1 069
1.385	40.1	77	39.62	48.53	62.19	77.65	0·549	0·672	0.861	1.075
1.390	40.5	78	40.05	49.06	62.87	78.50	0·557	0·682	0.873	1.091
1.395	40.8	79	40.48	49.59	63.55	79.34	0·564	0·692	0.886	1.107
1.400	41.2	80	40.91	50.11	64.21	80.18	0·573	0.702	0.899	1.123
1.405	41.6	81	41.33	50.63	64.88	81.01	0·581	0.711	0.912	1.138
1.410	42.0	82	41.76	51.15	65.55	81.86	0·589	0.721	0.924	1.154

Vol. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO^2	Proz. H^2SO^4	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO^3	H^2SO^4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1.415	42.3	83	42.17	51.66	66.21	82.66	0.597	0.730	0.937	1.170
1.420	42.7	84	42.57	52.15	66.82	83.44	0.604	0.740	0.949	1.185
1.425	43.1	85	42.96	52.63	67.44	84.21	0.612	0.750	0.961	1.200
1.430	43.4	86	43.36	53.11	68.06	84.98	0.620	0.759	0.973	1.215
1.435	43.8	87	43.75	53.59	68.68	85 74	0.628	0.769	0.986	1.230
1.440	44.1	88	44.14	54.07	69.29	86.51	0.636	0.779	0.998	1.246
1.445	44.4	89	44.53	54.55	69 90	87.28	0.643	0.789	1.010	1.261
1.450	44.8	90	44.92	55.03	70.52	88.05	0.651	0.798	1.023	1.277
1.455	45.1	91	45.31	55.50	71.12	88.80	0.659	0.808	1.035	1.292
1.460	45.4	92	45.69	55.97	71.72	89.55	0.667	0.817	1.047	1.307
1.465	45.8	93	46.07	56.43	72.31	90.29	0.675	0.827	1.059	1.323
1.470	46.1	94	46.45	56.90	72.91	91.04	0.683	0.837	1.072	1.338
1.475	46.4	95	46.83	57.37	73.51	91.79	0.691	0.846	1.084	1.354
1.480	46.8	96	47.21	57.83	74.10	92.53	0.699	0.856	1.097	1.370
1.485	47.1	97	47.57	58.28	74.68	93.25	0.707	0.865	1.109	1.385
1.490	47.4	98	47.95	58.74	75.27	93.98	0.715	0.876	1.122	1.400
1.495	47.8	99	48.34	59.22	75.88	94.75	0.723	0.885	1.134	1.417
1.500	48.1	100	48.73	59.70	76.50	95.52	0.731	0.896	1.147	1.433
1.505	48.4	101	49.12	60.18	77.12	96.29	0.739	0.906	1.160	1.449
1.510	48.7	102	49.51	60.65	77.72	97.04	0.748	0.916	1.174	1.465
1 515	49.0	103	49.89	61.12	78.32	97.79	0.756	0.926	1.187	1.481
1.520	49.4	104	50.28	61.59	78.93	98.54	0.764	0.936	1.199	1.498
1.525	49.7	105	50.66	62.06	79.52	99.30	0.773	0.946	1.213	1.514
1.530	50.0	106	51.04	62.53	80.13	100.05	0.781	0.957	1.226	1.531
1.535	50.3	107	51.43	63.00	80.73	100.80	0.789	0.967	1.239	1.547
1.540	50.6	108	51.78	63.43	81.28	101.49	0.797	0.977	1.252	1.563
1.545	50.9	109	52.12	63.85	81.81	102.16	0.805	0.987	1.264	1.579
1.550	51.2	110	52.46	64.26	82.34	102.82	0.813	0.996	1.276	1.593
1.555	51.5	111	52.79	64.67	82.87	103.47	0.821	1.006	1.289	1.609
1.560	51.8	112	53.12	65.08	83.39	104.13	0.829	1.015	1.301	1.624
1.565	52.1	113	53.46	65.49	83.92	104.78	0.837	1.025	1.313	1.640
1.570	52.4	114	53.80	65.90	84.44	105.44	0.845	1.035	1.325	1.655
1.575	52.7	115	54.13	66.30	84.95	106.08	0.853	1.044	1.338	1.671
1.580	53.0	116	54.46	66.71	85.48	106.73	0.861	1.054	1.351	1.686
1.585	53.3	117	54.80	67.13	86.03	107.41	0.869	1.064	1.364	1.702
1.590	53.6	118	55.18	67.59	86.62	108.14	0.877	1.075	1.377	1.719
1.595	53.9	119	55.55	68.05	87.20	108.88	0.886	1.085	1.391	1.737
1.600	54.1	120	55.93	68.51	87.79	109.62	0.895	1.096	1.405	1.754
1.605	54.4	121	56.30	68.97	88.38	110.35	0.904	1.107	1.419	1.772
1.610	54.7	122	56.68	69.43	88.97	111.09	0.913	1.118	1.432	1.789
1.615	55.0	123	57.05	69.89	89.56	111.82	0.921	1.128	1.446	1.806
1.620	55.2	124	57.40	70.32	90.11	112.51	0.930	1.139	1.460	1.823
1.625	55.5	125	57.75	70.74	90.65	113.18	0.938	1.150	1.473	1.840
1.630	55.8	126	58.09	71.16	91.19	113.86	0.947	1.160	1.486	1.857
1.635	56.0	127	58.43	71.57	91.71	114.51	0.955	1.170	1.499	1.873
1.640	56.3	128	58.77	71.99	92.25	115.18	0.964	1.181	1.513	1.889
1.645	56.6	129	59.10	72.40	92.77	115.84	0.972	1.192	1.526	1.905
1.650	56.9	130	59.45	72.82	93.29	116.51	0.981	1.202	1.540	1.922
1.655	57.1	131	59.78	73.23	93.81	117.17	0.989	1.212	1.553	1.939
1.660	57.4	132	60.11	73.64	94.36	117.82	0.998	1.222	1.566	1.956

Vol. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO^3	Proz. H^3SO^4	Proz. 60-gräd. Säure	Proz. 50-gräd. Säure	SO^3	H^2SO^4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1.665	57.7	133	60.46	74.07	94.92	118.51	1.007	1.233	1.580	1.973
1.670	57 9	134	60.82	74.51	95.48	119.22	1.016	1.244	1.595	1.991
1.675	58.2	135	61.20	74.97	96.07	119.95	1.025	1.256	1.609	2.009
1.680	58.4	136	61.57	75.42	96.65	120.67	1.034	1.267	1.623	2.027
1.685	58.7	137	61.93	75.86	97.21	121.38	1.043	1.278	1.638	2.046
1.690	58.9	138	62.29	76.30	97.77	122.08	1.053	1.289	1.652	2.064
1.695	59.2	139	62.64	76.73	98.32	122.77	1.062	1.301	1.667	2.082
1.700	59.5	140	63.00	77.17	98.89	123.47	1.071	1.312	1.681	2.100
1.705	59.7	141	63.35	77.60	99.44	124.16	1.080	1.323	1.696	2.117
1.710	60.0	142	63.70	78.04	100.00	124.86	1.089	1.334	1.710	2.136
1.715	60.2	143	64.07	78.48	100.56	125.57	1.099	1.346	1.725	2.154
1.720	60.4	144	64.43	78.92	101.13	126.27	1.108	1.357	1.739	2.172
1.725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	2.191
1.730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.769	2.209
1.735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	2.228
1.740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.146	1.404	1.799	2.247
1.745	61.6	149	66.22	81.12	103.95	129.79	1.156	1.416	1.814	2.265
1.750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	2.284
1.755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	2.303
1.760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.859	2.321
1.765	62.5	153	67.65	82.88	106.21	132.61	1.194	1.463	1.874	2.340
1.770	62.8	154	68.02	83.32	106.77	133.31	1.204	1.475	1.890	2.359
1.775	63.0	155	68.49	83.90	107.51	134.24	1.216	1.489	1.908	2.381
1.780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	2.407
1.785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	2.432
1.790	63.7	158	69.96	85.70	109.82	137.14	1.252	1.534	1.965	2.455
1.795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	2.479
1.800	64.2	160	70.94	86.90	111.35	139.06	1.277	1.564	2.004	2.503
1.805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	2.530
1.810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.28	1.305	1.598	2.048	2.558
1.815	64.8	163	72.69	89.05	114.11	142.48	1.319	1.621	2.071	2.587
1.820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.338	1.639	2.099	2.622
1.821	. .	. .	73.63	90.20	115.59	144.32	1.341	1.643	2.104	2.628
1.822	65.1	. .	73.80	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	2.635
1.823	. .	. .	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	2.643
1.824	65.2	. .	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.656	2.122	2.650
1.825	. .	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	2.657
1.826	65.3	. .	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	2.666
1.827	. .	. .	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	2.675
1.828	65.4	. .	74 86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	2.682
1.829	. .	. .	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	2.689
1.830	. .	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	2.696
1.831	65.5	. .	75.35	92.30	118.27	147.68	1.380	1.690	2.165	2.704
1.832	. .	. .	75.53	92.52	118.56	148.03	1.384	1.695	2.172	2.711
1.833	65.6	. .	75.72	92.75	118.85	148.40	1.388	1.700	2.178	2.720
1.834	. .	. .	75.96	93.05	119.23	148.88	1.393	1.706	2.186	2.730
1.835	65.7	167	76.27	93.43	119.72	149.49	1.400	1.713	2.196	2.743
1.836	. .	. .	76.57	93.80	120.19	150.08	1.406	1.722	2.207	2.755
1.837	. .	. .	76.90	94.20	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	2.769

Salzsäure. Volumgewichte von Salzsäure verschiedener Konzentration (Lunge und Marchlewski.)

Volum.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. 18 grād. Säure	Proz. 19 grād. Säure	Proz. 20 grād. Säure	Proz. 21 grād. Säure	Proz. 22 grād. Säure	HCl	Säure von 18^0 B.	Säure von 19^0 B.	Säure von 20^0 B.	Säure von 21^0 B.	Säure von 22^0 B.
1.000	0.0	0.0	0.16	0.57	0.53	0.49	0.47	0.45	0.0016	0.0057	0.0053	0.0049	0.0047	0.0045
1.005	0.7	1	1.15	4.08	3.84	3.58	3.42	3.25	0.012	0.041	0.039	0.036	0.034	0.033
1.010	1.4	2	2.14	7.60	7.14	6.66	6.36	6.04	0.022	0.077	0.072	0.067	0.064	0.061
1.015	2.1	3	3.12	11.08	10.41	9.71	9.27	8.81	0.032	0.113	0.106	0.099	0.094	0.089
1.020	2.7	4	4.13	14.67	13.79	12.86	12.27	11.67	0.042	0.150	0.141	0.131	0.125	0.119
1.025	3.4	5	5.15	18.30	17.19	16.04	15.30	14.55	0.053	0.188	0.176	0.164	0.157	0.149
1.030	4.1	6	6.15	21.85	20.53	19.16	18.27	17.38	0.064	0.225	0.212	0.197	0.188	0.179
1.035	4.7	7	7.15	25.40	23.87	22.27	21.25	20.20	0.074	0.263	0.247	0.231	0.220	0.209
1.040	5.4	8	8.16	28.99	27.24	25.42	24.25	23.06	0.085	0.302	0.283	0.264	0.252	0.240
1.045	6.0	9	9.16	32.55	30.58	28.53	27.22	25.88	0.096	0.340	0.320	0.298	0.284	0.270
1.050	6.7	10	10.17	36.14	33.95	31.68	30.22	28.74	0.107	0.380	0.357	0.333	0.317	0.302
1.055	7.4	11	11.18	39.73	37.33	34.82	33.22	31.59	0.118	0.419	0.394	0.367	0.351	0.333
1.060	8.0	12	12.19	43.32	40.70	37.97	36.23	34.44	0.129	0.459	0.431	0.403	0.384	0.365
1.065	8.7	13	13.19	46.87	44.04	41.09	39.20	37.27	0.141	0.499	0.469	0.438	0.418	0.397
1.070	9.4	14	14.17	50.35	47.31	44.14	42.11	40.04	0.152	0.539	0.506	0.472	0.451	0.428
1.075	10.0	15	15.16	53.87	50.62	47.22	45.05	42.84	0.163	0.579	0.544	0.508	0.484	0.460
1.080	10.6	16	16.15	57.39	53.92	50.31	47.99	45.63	0.174	0.620	0.582	0.543	0.518	0.493
1.085	11.2	17	17.13	60.87	57.19	53.36	50.90	48.40	0.186	0.660	0.621	0.579	0.552	0.523
1.090	11.9	18	18.11	64.35	60.47	56.41	53.82	51.17	0.197	0.701	0.659	0.615	0.587	0.558
1.095	12.4	19	19.06	67.73	63.64	59.37	56.64	53.86	0.209	0.742	0.697	0.650	0.620	0.590
1.100	13.0	20	20.01	71.11	66.81	62.33	59.46	56.54	0.220	0.782	0.735	0.686	0.654	0.622
1.105	13.6	21	20.97	74.52	70.01	65.32	62.32	59.26	0.232	0.823	0.774	0.722	0.689	0.655

Salzsäure. Volumgewichte von Salzsäure verschiedener Konzentration (Lunge und Marchlewski.)

Volum.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. 18 grād. Säure	Proz. 19 grād. Säure	Proz. 20 grād. Säure	Proz. 21 grād Säure	Proz. 22 grād. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1.110	14.2	22	21.92	77 89	73.19	68.28	65.14	61.94	0.243	0.865	0.812	0.758	0.723	0.687
1.115	14.9	23	22.86	81.23	76.32	71.21	67.93	64 60	0.255	0.906	0.851	0 794	0.757	0.719
1.120	15.4	24	23.82	84.64	79.53	74.20	70.79	67.31	0.267	0 948	0.891	0.831	0.793	0.754
1.125	16.0	25	24.78	88.06	82.74	77.19	73.64	70.02	0.278	0.991	0.931	0.868	0.828	0.788
1.130	16.5	26	25.75	91 50	85.97	80.21	76 52	72.76	0.291	1.034	0.972	0.906	0 865	0 822
1.135	17.1	27	26.70	94.88	89.15	83.18	79.34	75.45	0.303	1.077	1.011	0.944	0.901	0.856
1.140	17.7	28	27.66	98.29	92.35	86.17	82.20	78.16	0.315	1.121	1.053	0.982	0 937	0.891
1.1425	18.0		28.14	100.00	93.95	87.66	83.62	79.51	0.322	1.143	1.073	1 002	0 955	0.908
1.145	18.3	29	28.61	101.67	95.52	89.13	85.02	80.84	0.328	1.164	1.094	1.021	0.973	0.926
1.150	18.8	30	29.57	105.08	98.73	92.11	87 87	83.55	0.340	1.208	1.135	1 059	1.011	0.961
1.152	19.0		29.95	106.43	100.00	93.30	89.01	84.63	0.345	1.226	1.152	1.075	1.025	0 975
1.155	19.3	31	30.55	108 58	102.00	95.17	90.79	86.32	0.353	1.254	1.178	1.099	1.049	1.997
1.160	19.8	32	31.52	112.01	105.24	98 19	93.67	89.07	0.366	1.299	1 221	1.139	1 087	1.033
1.163	20.0		32.10	114.07	107.17	100.00	95.39	90.70	0.373	1.326	1.246	1.163	1.109	1.054
1.165	20.3	33	32.49	115.46	108 48	101.21	96.55	91.81	0.379	1.345	1.264	1.179	1.125	1.070
1.170	20.9	34	33.46	118.91	111.71	104.24	99.43	94.55	0.392	1.391	1.307	1.220	1 163	1.106
1.171	21.0		33.65	119 58	112.35	104.82	100 00	95.09	0.394	1.400	1.316	1.227	1.171	1.113
1.175	21.4	35	34 42	122.32	114.92	107.22	102.28	97.26	0.404	1.437	1.350	1.260	1.202	1.143
1.180	22.0	36	35.39	125.76	118 19	110.24	105.17	100.00	0.418	1.484	1.394	1 301	1 241	1.180
1.185	22.5	37	36 31	129.03	121.23	113.11	107.90	102.60	0.430	1.529	1.437	1.340	1.279	1.216
1.190	23.0	38	37.23	132 30	124.30	115 98	110.63	105 20	0 443	1.574	1.479	1.380	1.317	1.252
1 195	23.5	39	38.16	135.61	127.41	118.87	113.40	107.83	0.456	1.621	1.523	1.421	1.355	1.289
1.200	24.0	40	39.11	138 98	130.58	121.84	116.22	110.51	0.469	1.667	1.567	1.462	1.395	1.326

Alkoholtabellen.

Volumgewicht und Gehalt in Volumprozenten eines wässerigen Alkohols bei 15,56°. Wasser = 0,9991. (Tralles.)

Vol. Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Vol. Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Vol. Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Vol. Proz. Alkohol	Vol. Gew.
1	9976	26	9689	51	9315	76	8739
2	9961	27	9679	52	9295	77	8712
3	9947	28	9668	53	9255	78	8685
4	9933	29	9657	54	9254	79	8658
5	9919	30	9646	55	9234	80	8631
6	9906	31	9634	56	9213	81	8603
7	9893	32	9622	57	9192	82	8575
8	9881	33	9609	58	9170	83	8547
9	9869	34	9596	59	9148	84	8518
10	9857	35	9583	60	9126	85	8488
11	9845	36	9570	61	9104	86	8458
12	9834	37	9559	62	9082	87	8428
13	9823	38	9541	63	9059	88	8397
14	9812	39	9526	64	9036	89	8365
15	9802	40	9510	65	9013	90	8332
16	9791	41	9494	66	8989	91	8299
17	9781	42	9478	67	8965	92	8265
18	9771	43	9461	68	8941	93	8230
19	9761	44	9444	69	8917	94	8194
20	9751	45	9427	70	8892	95	8157
21	9741	46	9409	71	8867	96	8118
22	9731	47	9391	72	8842	97	8077
23	9620	48	9373	73	8817	98	8034
24	9710	49	9354	74	8791	99	7988
25	9700	50	9335	75	8765	100	7939

Volumgewicht und Gehalt in Gewichtsprozenten eines wässerigen Alkohols bei 15,5° C. (Fownes.)

Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol
0.9991	0.5	0.9638	26	0.9160	51	0.8581	76
0.9981	1	0.9623	27	0.9135	52	0.8557	77
0.9965	2	0.9609	28	0.9113	53	0.8533	78
0.9947	3	0.9593	29	0.9090	54	0.8508	79
0.9930	4	0.9578	30	0.9069	55	0.8483	80
0.9914	5	0.9560	31	0.9047	56	0.8459	81
0.9898	6	0 9544	32	0.9025	57	0.8434	82
0.9884	7	0.9528	33	0.9001	58	0.8408	83
0.9869	8	0.9511	34	0.8979	59	0.8382	84
0.9855	9	0.9490	35	0.8956	60	0.8357	85
0.9841	10	0.9470	36	0.8932	61	0.8331	86
0.9828	11	0.9452	37	0.8908	62	0.8305	87
0.9815	12	0.9434	38	0.8886	63	0.8279	88
0.9802	13	0.9416	39	0.8863	64	0.8254	89
0 9789	14	0.9396	40	0.8840	65	0.8228	90
0.9778	15	0.9376	41	0.8816	66	0.8199	91

Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol	Vol. Gew.	Gew.-Proz. Alkohol
0.9766	16	0.9356	42	0.8793	67	0.8172	92
0.9753	17	0.9335	43	0.8769	68	0.8145	93
0.9741	18	0.9314	44	0.8745	69	0.8118	94
0.9728	19	0.9292	45	0.8721	70	0.8089	95
0.9716	20	0.9270	46	0.8696	71	0.8061	96
0.9704	21	0.9249	47	0.8672	72	0.8031	97
0.9691	22	0.9228	48	0.8649	73	0.8001	98
0.9678	23	0.9206	49	0.8625	74	0.7969	99
0.9665	24	0.9184	50	0.8603	75	0.7938	100
0.9652	25						

Umwandlung der Volumgewichte von Alkohol in Grade „over“ oder „under proof“ bei 60^0 F = $12^4/_9{}^0$ R = $15{,}15^0$ C.

Over proof	Vol. Gew.	Over proof	Vol. Gew.	Over proof	Vol. Gew.	Under proof	Vol. Gew.	Under proof	Vol. Gew.
67%	0.8156	32.0	0.8769	8.0	0.9100	6.0	0.9270	26.3	0.9488
65.0	0.8199	30.0	0.8797	7.1	0.9111	7.0	0.9282	28.0	0.9503
63.1	0.8238	28.0	0.8825	5.9	0.9126	8.0	0.9295	30.1	0.9522
63.1	0.8277	26.0	0.8854	5.0	0.9137	9.0	0.9306	35.1	0.9565
60.0	0.8298	24.0	0.8883	3.9	0.9152	10.0	0.9318	40.1	0.9603
58.0	0.8336	21.9	0.8912	3.0	0.9163	11.0	0.9329	45.0	0.9638
56.0	0.8376	19.9	0.8940	1.9	0.9178	12.1	0.9341	50.3	0.9674
54.1	0.8413	19.1	0.8951	1.0	0.9189	13.1	0.9353	54.8	0.9701
52.1	0.8448	18.0	0.8966	Proof	0.9200	14.2	0.9364	60.4	0.9734
50.1	0.8482	16.9	0.8981	spirit		15.3	0.9376	65.3	0.9762
48.0	0.8516	15.9	0.8996			16.0	0.9384	70.1	0.9790
46.0	0.8550	15.0	0.9008	Under		17.1	0.9396	75.4	0.9822
43.9	0.8583	13.9	0.9023	proof		18.2	0.9407	80.4	0.9854
42.0	0.8615	13.1	0.9034	1.3%	0.9214	19.3	0.9419	85.2	0.9886
40	0.8646	12	0.9049	2.2	0.9226	20.0	0.9426	90.2	0.9922
38.0	0.8678	11.1	0.9060	3.1	0.9237	22.2	0.9448	95.4	0.9962
35.9	0.8709	10	0.9075	4.0	0.9248	23.9	0.9464	100	1.000
34.1	0.8737	8.9	0.9089	5.0	0.9259				

Natronlauge bei 15^0 (Lunge ber.).

Spez. Gewicht	Beaumé	Twaddell	Proz. Na^2O	Proz. NaOH	1 cbm enthält Kilogramm	
					Na^2O	NaOH
1.007	1	1.4	0.47	0 61	4	6
1.014	2	2.8	0.93	1 20	9	12
1.022	3	4.4	1.55	2.00	16	21
1.029	4	5.8	2.10	2.71	22	28
1.036	5	7.2	2.60	3.35	27	35
1.045	6	9.0	3.10	4.00	32	42
1.052	7	10.4	3.60	4.64	38	49
1.060	8	12.0	4.10	5.29	43	56
1.067	9	13.4	4.55	6.87	49	63
1.075	10	15.0	5.08	6.55	55	70

Spez. Gewicht	Beaumé	Twaddell	Proz. Na^2O	Proz. NaOH	1 cbm enthält Kilogramm	
					Na^2O	NaOH
1.083	11	16.6	5.67	7.31	61	79
1.091	12	18.2	6.20	8.00	68	87
1.100	13	20.0	6.73	8.68	74	95
1.108	14	21.6	7.30	9.42	81	104
1.116	15	23.2	7.80	10.06	87	112
1.125	16	25.0	8.50	10.97	96	123
1.134	17	26.8	9.18	11.84	104	134
1.142	18	28.4	9.80	12.64	112	144
1.152	19	30.4	10.50	13.55	121	156
1.162	20	32.4	11.14	14.37	129	167
1.171	21	34.2	11 73	15.13	137	177
1.180	22	36.0	12.33	15.91	146	188
1.190	23	38.0	13.00	16.77	155	200
1.200	24	40.0	13.70	17.67	164	212
1 210	25	42.0	14.40	18.58	174	225
1.220	26	44.0	15.18	19.58	185	239
1.231	27	46.2	15.96	20.59	196	253
1.241	28	48.2	16.76	21.42	208	266
1.252	29	50.4	17.55	22.64	220	283
1.263	30	52.6	18.35	23.67	232	299
1 274	31	54.8	19.23	24.81	245	316
1.285	32	57 0	20.00	25.80	257	332
1.297	33	59.4	20.80	26.83	270	348
1.308	34	61.6	21.55	27.80	282	364
1.320	35	64.0	22.35	28 83	295	381
1.332	36	66.4	23.20	29.93	309	399
1.345	37	69.0	24.20	31.22	326	420
1.357	38	71.4	25.17	32.47	342	441
1.370	39	74.0	26.12	33.69	359	462
1.383	40	76.6	27.10	34.96	375	483
1.397	41	79.4	28.10	36.25	392	506
1.410	42	82.0	29.05	37.47	410	528
1.424	43	84.8	30.08	38.80	428	553
1.438	44	87.6	31.00	39.99	446	575
1.453	45	90.6	32.10	41.41	466	602
1.468	46	93 6	33.20	42.83	487	629
1.483	47	96.6	34.40	44.38	510	658
1.498	48	99.6	35.70	46.15	535	691
1.514	49	102.8	36.90	47.60	559	721
1.530	50	106.0	38.00	49.02	581	750

IX.

Verzeichnis

der deutschen Patente über Essigsäure, Aceton, Holzgeist (Methylalkohol) und Holzverkohlung bis Anfang 1902.

Zusammengestellt vom Patentanwalt Hermann Neuendorf, Berlin.

Kl. 12. No. 401. Ofen zur Gewinnung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial. — Dr. phil. G. Scheffer. — 6. September 1877. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 12432. Destillationsapparat für feste Materialien mit mechanischer Beschickung, getrennten Destillations- und Entleerungsräumen und kontinuierlichem Betrieb. — F. Lürmann in Osnabrück. — 26. Juni 1880. (Erloschen.)

Kl. 6. No. 13165. Darstellung von Essigsäure. — A. Wünsche in Egeln. — 18. Juli 1880. (Erloschen.)

Kl. 6. No. 14909. Neuerungen an Apparaten zur Herstellung von Essig. — O. F. Boomer und H. R. Randall in Brooklyn, Amerika. — 18. Januar 1881. (Erloschen.)

Kl. 6. No. 15906. Neuerungen in der Essigfabrikation. — C. Hüttmann in Berlin, Waldemarstr. 10a. — 20. April 1881. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 16961. Neuerungen an Öfen zur Verkohlung von Holz, Torf und Lignit. — Octavio Graf zur Lippe in Villa Frisdegg, Österreich. — 5. Juni 1881. (Erloschen.)

Kl. 6. No. 17946. Verfahren, Essig durch Verdunstung mittelst Chlorcalcium zu konzentrieren. — Gebrüder Buck in Lübeck. — 26. Oktober 1881. (Erloschen.)

Kl. 29. No. 20028. Verfahren und Einrichtung zum Verkohlen von Pflanzenstoffen, Wolle, Abfällen, Lumpen u. dgl. — A. Kreusch & Emonds in Dolhain b. Verviers, Belgien. — 31. Dezember 1881. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 22163. Apparat zur Gewinnung von Produkten durch trockene Destillation fester Substanzen. — H. Wurtz in New-York V. St. A. — 1. August 1882. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 47093. Verfahren zur Darstellung einer zur Kälteerzeugung dienenden Doppelverbindung von Aceton mit schwefliger Säure. — Dr. phil. P. Bösneck in Leipzig-Lindenau. — 28. Januar 1888. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 48372. Verfahren zur Herstellung einer wasserstoffreichen Holzkohle. — O. Bowen in London, 66 Mark Lane, A. S. Tomkins in Holmwood, Caterham, England, und J. Cobeldick in London, St. Pirans, Stockwell Road. — 18. November 1888. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 48549. Verfahren zur Abscheidung von Essigsäure und essigsauren Salzen mittelst Chlormagnesium. — Dr. Chr. Heinzerling in Biedenkopf. — 25. Januar 1889. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 50338. Transportabler Verkohlungsapparat. — Joh. Black, zu Bahnhof Brilon. — 19. April 1889. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 51518. Neuerung an Verkohlungsanlagen. — Fr. Brunck in Dortmund, Arndstr. — 18. Juni 1889. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 51713. Apparat zur Rektifikation und Destillation von Essigsäure. — Dr. J. Werber in Braunschweig, Maschstr. 27. — 3. September 1889. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 52275. Apparat zur ununterbrochenen Verkohlung von Holz- und Lederabfällen. — 5. September 1889. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 53617. Ofen zum kontinuierlichen Verkohlen. — H. Ekelund in Jönköping. — 5. Januar 1890. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 53776. Verfahren und Apparat zur Darstellung harter Schwarzkohle unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenprodukten. — L. Zwillinger in Wien II. — 12. September 1889. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 58808. Verfahren zur Gewinnung von Holzgeist, Holzessig u. s. w. bei der Meilerverkohlung. — A. Huckendick in Neheim und F. W. Lefelmann in Aue b. Berleburg i. W. — 27. Januar 1891. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 60520. Apparat zur Verwertung der bei der Verkohlung des Holzes entwickelten Gase. — F. W. Lefelmann in Berleburg i. W. — 16. Juni 1891. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 61532. Verkohlungsofen für kontinuierlichen Betrieb. — E. Stauber in Hamburg. — 5. April 1891. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 61754. Verfahren zur Erzeugung hochprozentiger Essigsäure. — L. Rohrmann in Krauschwitz b. Muskau. — 26. Juli 1891. (Erloschen.)

Kl. 6. No. 94627. Verfahren zum Denaturieren von Spiritus mittelst Acetonölen. — J. E. Lang in Bern. — 5. Mai 1896. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 65447. Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. — J. F. Bergmann in Neheim a. Ruhr. — 31. Januar 1891. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 66761. Verfahren zur Erzeugung hochprozentiger Essigsäure. — L. Rohrmann in Krauschwitz b. Muskau, O.-L. (Zusatz zum Pat. No. 61754.) — 22. Juli 1892. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 67099. Verkohlungsofen. — Dr. J. Leschhorn in Pluder, Post Guttenberg, O.-Schl. — 24. Mai 1892. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 67189. Schachtofen zum kontinuierlichen Verkoken. — E. Stauber in Hamburg, Rutschbahn 38. — 17. Juni 1892. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 74511. Verfahren zur Herstellung von Briketts aus Sägespänen. — W. Heimsoth in Hannover, Dietrichstr. 30. — 5. August 1892. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 77638. Vorrichtung zum Trocknen, Verkohlen und Abkühlen von Kohlenpulver, Torf, Sägespänen oder dergl. im ununterbrochenen Betrieb. — N. K. H. Ekelund in Jönköping, Schweden. — 30. Dezember 1893. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 78312. Vorrichtung zum Verkohlen von Torf, Sägespänen und dergl. — R. Lainder in St. Petersburg und R. Haig, Paislay, Schottland. — 1. November 1892. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 78861. Verfahren zur Reinigung von Rohanthracen mittels Aceton. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 15. April 1894. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 79184. Verkohlungsofen (Zus. zum Pat. 69099). — Chem. Fabrik Pluder, G. m. b. H. Pluder, Kr. Lublinitz. — 12. Mai 1894. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 80624. Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. (Zus. z. Pat. 65447.) — 1. März 1893. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 81914. Verfahren zur Darstellung von Aceton. — A. Bauschlicher in Zbirow, Böhmen. — 12. Juli 1894. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 83439. Verfahren zur Gewinnung von Aceton aus Acetonölen. — Dr. R. Jürgensen & A. Bauschlicher in Prag. — 12. Juli 1894. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 86813. Verfahren, das Trocknen, Rösten und Zersetzen des Holzessigsauren Kalkes zu erleichtern. — J. Black in Holzminden. — 13. Dezember 1894. (Erloschen.)

Kl. 10. No. 86143. Verfahren zur Verwertung des Kalkschlammes der Holzessigfabriken. — J. Black & E. Leinhaas in Freiberg i. S. — 24. Februar 1895. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 88014. Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. (2. Zus. z. Pat. 65447.) — Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Cassel. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 89120. Verfahren zur Destillation von Holz. — A. Schmidt in Cassel. — 28. Januar 1896. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 90801. Verfahren zur Gewinnung fester Holzkohlen-Briketts aus Sägespänen, Holzabfällen u. dgl. — S. Katz in Hamburg. — 13. Mai 1896. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 92418. Verfahren zur Herstellung reiner Essigsäure. — Stephan, Hoffmann & Co, Berlin, Neu-Köln a. W. — 29. November 1894. (Besteht noch.) (Vacuumverfahren Dr. R. v. d. Linde.)

Kl. 12. No. 94497. Verfahren zur Darstellung von neutralen Blei-, Kupfer u. dgl. Acetaten unter Verwendung von komprimiertem Sauerstoff. — A. Schmidt in Cassel. — 16. August 1896. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 96764. Verfahren zur Reinigung einer teerige Produkte enthaltenden Bleiacetatlösung. — A. Schmidt in Cassel. — 3. Dezember 1896. (Erloschen.)

Kl. 12. No. 99225. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Essigsäure. — Graf H. Plater-Syberg in Paris. — 29. Dezember 1897. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 99255. Verfahren zur Darstellung ungesättigter Ketone aus den Holzteerölen. — Kestner & Cie., Bellevue b. Giromagny, Frankreich. — 1. April 1897. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 99683. Vorrichtung zum Trocknen und Verkohlen von Holz, Torf u. s. w. — Dr. H. Fischer in Dresden-Plauen. — 10. Dezember 1897. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 100414. Verfahren zur Verkohlung von Holz oder Holzabfällen, Torf u. dgl. — W. A. G. von Heidenstam, Skönvik, Schweden. — 3. April 1897. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 101588. Verfahren zur trocknen Destillation. — Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Cassel. — 7. Dezember 1897. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 102957. Verfahren und Apparat zur Gewinnung flüssiger Destillationsprodukte aus Holz und Holzabfällen bei ununterbrochenem Betriebe und ohne Aufwand von Brennstoff. — J. Bach in Riga, Ecke gr. Sand- und Jakobstr. — 7. September 1897. (Besteht noch.)

Kl 10. No. 103724. Bodenverschluß für stehende Retorten zur Verkohlung von Torf, Holz u. dgl. — Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Cassel. — 1. November 1898. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 103922. Vorrichtung zur Herstellung fester Kohle aus Holz, Holzabfällen, Torf u. dgl. durch Verkohlen unter gleichbleibendem Druck. — W. A. G. von Heidenstam in Stockholm. — 15. März 1898. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 106714. Apparat zum ununterbrochenen Trocknen, Destillieren und Abkühlen von schlammigen, pulver- und stückförmigen Stoffen. — C. Knopf, Eidelstedt und E. Westphal, Stellingen. — 28. Juli 1898. (Besteht noch.)

Kl. 10. No. 106960. Retortenofen mit Zugumkehrung, insbesondere zur Verkohlung von Holz u. dgl. — B. Osann, Konkordiahütte. — 21. Januar 1899. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 107094. Verfahren zur Reinigung von rohem Holzessig. — Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Cassel. — 16. Juli 1898. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 107224. Maschine zur Gewinnung von Essiggeist, aus Holzsägemehl. — P. Schneider in Düsseldorf. — 26. September 1898. (Besteht noch.)

Kl. 12. No. 109014. Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan. — Dr. G. Glock, Berlin. — 11. Dezember 1898. (Besteht noch.)

Kl. 12. Sch. 11987. Verfahren zur trockenen Destillation des Holzes. — Dr. Franz Schmidt, Bergdorf b. Hamburg. — 22. Oktober 1896

Kl. 12. M. 13276. Verfahren zur trockenen Destillation von Holz u. dgl. — Robert Meyer, Breslau. — 6. Oktober 1896.

Kl. 10. No. 112932. Verfahren nebst Ofen zum Verkohlen bezw. Verkoken von Holz, Torf u. s. w. in ununterbrochenem Arbeitsgang. — G. Gröndal, Pittkäranta, Finland. — 18. Juli 1899.

Kl. 10. No. 114551. Verfahren und Vorrichtung zum Verkohlen von Holz, Torf u. dgl. unter gleichmäßigem, regelbarem Druck. — W. A. G. von Heidenstam, Skönvik, Schweden. — 3. Februar 1900.

Kl. 12. No. 112178. Rotierende Retorte mit Wellblechmantel. — Chemisches Institut und Chemisch-Technische Versuchsanstalt von Dr. Willy Saulmann, Berlin, Königin-Augustastr. 41. — 8. September 1899.

Kl. 12. No. 112398. Rotierende Retorte mit Wellblechmantel. — Chemisches Institut und Chemisch-Technische Versuchsanstalt von Dr. Willy Saulmann, Berlin, Königin-Augustastr. 41. — 8. September 1899.

Kl. 12. No. 113024. Rotierende Retorte zur trockenen Destillation von Holz, Torf, Kohle u. dgl. — E. Larsen, Kopenhagen. — 27. Mai 1899.

Kl. 12. No. 114196. Verfahren zur Gewinnung von Aceton. — J. L. Hawliczek. Liverpool. — 6. Juni 1899.

Kl. 12. No. 114637. Verfahren zur trocknen Destillation von Holz und verwandten Materialien. — C. Weyland, Berlin, Kleiststr. 36. — 23. Juli 1898.

Kl. 12. No. 115254. Verfahren zur trocknen Destillation von zerkleinertem Torf, Holz u. dgl. — R. Bock, Magdeburg, Auguststr. 18. — 22. Februar 1899.

Kl. 12. No. 116648. Von innen nach außen beheizte Retorte für die Trocken-Destillation von Sägemehl u. dgl. — H. Spurrier, Montreal. — 8. Oktober 1898.

Kl. 12. No. 117539. Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Essigsäure aus Holzkalk. — Chemische Fabrik Renania, Aachen. — 8. März 1898.

Kl. 12. No. 118608. Verfahren zur Darstellung von Essigsäure. — Dr. P. Bössneck, Glauchau i. S. — 13. Dezember 1899.

Kl. 12. No. 121199. Verfahren zur Gewinnung hochprozentiger Essigsäure aus essigsaurem Kalk. — Dr. E. A. Behrens und Joh. Behrens in Bremen. — 6. Oktober 1899.

Kl. 12. No. 122853. Verfahren zur trocknen Destillation des Holzes. — Dr. L. Wenghöffer, Berlin, Friedrichstr. 115.

Kl. 12. No. 124233. Verfahren zur Entfernung der empyreumatischen Verunreinigungen aus roher Essigsäure. — J. Behrens, Bremen, Richtweg 18. — 10. Juni 1900.

Kl. 12. No. 127668. Verfahren zur Gewinnung konzentrierter reiner Essigsäure. — Dr. Rolof Jürgensen & August Bauschlicher, Prag. — 20. Juli 1900.

Kl. 12. No. 132679. Maschine zur Gewinnung von Essiggeist aus Holzsägemehl. (Zus. z. Pat. 107224.) — Peter Schneider, Krefeld. — 3. Januar 1902.

Kl. 12. No. 134977. Apparat zur Herstellung von Aceton aus essigsauren Salzen. — F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. — 9. November 1900.

Sachregister.

Abwässer 95, 101.
Acetaldehyd im Holzgeist 35, 163, 166.
Aceton-Anlage 153.
Aceton-Ausbeuten 149, 161.
Aceton-Bestimmung nach Krämer, Messinger, Denigés 211, 213, 215.
Aceton-Destillation 150.
Aceton, Entwickelung der Fabrikation 5.
Acetonhaltige Vorläufe 154.
Acetonöle 156, 157, 158.
Acetonprüfung nach deutschem Modus 191.
— nach englischem Modus 192.
Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Cassel 85.
Alkoholtabellen 234.
Allylalkohol 170.
— -Bestimmung 217.
Amine im Holzgeist 35, 163, 223.
Analytischer Teil 178.
Anatomie des Holzes 17.
Anlagebedingungen von Acetonfabriken 151.
— von Essigsäurefabriken 128, 142.
— von Holzgeistrektifikationen 165.
— von Holzverkohlungen 61, 62, 63, 100.
Anlagekosten 102.
Ausbeuten an Aceton 149, 161.
— an Essigsäure 142.
— an essigsaurem Kalk 58.
— an Holzgeist 174.
— an Holzdestillaten aus Laubholz 38, 69.
— — aus Meileröfen 67.
— — aus Nadelholz 69.
— — aus Sägemehl 84.
— — in amerikanischen Retorten 13.
— — nach Senfft 17.
— an Methylalkohol 174.
Ausführung der Holzdestillation 33.

Bauelemente von Kolonnenapparaten 49 50.
Beleuchtung 92.
Bergmanns Verfahren 85.
Braunkalk-Bereitung 58.
Braunkalk-Zusammensetzung 58.

Dampfkesselanlage 90.
Dampfverbrauch 91, 161.
Darren des holzessigsauren Kalkes 43.
Dreiblasensystem 45.
Dreiblasensystem-Befüllung 47.
Denaturierungsholzgeist-Herstellung 162, 168.
Denaturierungsholzgeist-Prüfung 218.
— deutsche 219.
— englische 222.
— österreich-ungarische 220.
Derbgehalt des Holzes 26.
Destillation, technische Ausführung 33.
Destillationsprodukte aus Holz 33.

Eindampfpfannen für Kalkacetatlauge 57.
Eisessig 117, 138, 195.
Essigessenz 195.
Essigsäureanalyse 193.
— qualitative Prüfung der Essigsäure 195.
— quantitative Prüfung der Essigsäure 196.
— — mittels ätherischer Öle 204.
— — mittels Alkalimetrie 199.
— — mittels Erstarrungspunkt 204.
— — mittels Gehaltstabellen 198.
— — mittels Messung und Tabellen 200.
— — mittels Wägung 199.
Essigsäureanlage 129.
— -Bedingungen 128, 142.
Essigsäureausbeuten 142.
Essigsäure aus Holzkalk 116.
— mit Salzsäure 117.
— mit Schwefelsäure 123.

Essigsäure aus Holzkalk nach Behrens 127.
— — nach Bössneck 122, 123.
— — nach Linde 127.
— aus Natriumacetat 115.
— Entwickelung der Fabrikation von 3.
— Fabrikbetrieb 128.
— Fabrikeinrichtung 128.
— Herstellung 115.
— Rektifikation 121.
— Rektifizierapparate 120.
— Rückstände 125, 131, 140.
Essigsaures Natron aus Holzessig 143.
— aus Holzkalk 143.
— aus Essigsäure 146.
Essigsäure-Qualitäten 117, 195.
Essigteer 59.
— zum Verbrennen 99.

Feinsäureapparate 139.
Feuerlöschvorrichtungen 93.
Feuerungsmaterialien 96.

Gebäudedisposition 39, 40, 74, 75, 96, 106, 129, 147, 153, 165.
Generatorgasfeuerung 65.
— für Holz 96.
Geschichte der Holzdestillation 1.
Graukalk-Analyse 184.
— -Bereitung 54.
— -Zusammensetzung 58.
Guajakol 111.

Holzabfallverkohlung 81.
Holzabfuhr 27.
Holzanatomie 17.
Holzarten zum Verkohlen 16.
Holz, chemische Zusammensetzung von 20.
Holzderbgehalt 26.
Holzeinkauf 27.
Holzkrankheiten 28.
Holz, lufttrockenes 23.
Holzpark 40.
Holzstapelung 27.
Holzveränderungen bei höherer Temperatur 31.
Holz-Wassergehalt 21.
Holzessig, analytische Bewertung 188.
— Essigsäurebestimmung im 189.
— Holzgeistbestimmung im 190.
Holzessig-Aufarbeitung 45.
— aus Laubholz 36.
— aus Nadelholz 36.
— -Bestandteile 35.
— -Klärung 45.
Holzessigsaurer Kalk, Analyse 183.
— — nach Fresenius 184.
— Aufarbeitung der Lösung 114.
— aus Nadelholz 76.
— Herstellung von 58.
— trockene Destillation von 149.
— Zusammensetzung des 58.
Holzgasverbrennung 42, 44.
Holzgas zur Beleuchtung 34.
Holzgaszusammensetzung 3, 93.
Holzgeist, Analyse des 205.
— Alkoholometrie des 205.
— Bestimmung des Allyl im 219, 221, 223.
— — des Estergehaltes im 225.
— — des Methyl im 209, 223.
— englischer 171.
— Entwickelung der Fabrikation von 4.
— Rektifikationsbetrieb von 48, 162.
— roher 51, 52, 53.
Holzkohle, Entleeren der 42.
— nach Verfahren Bergmann 176.
— nach Verfahren Bühler 177.
— nach Verfahren Heidenstam 177.
— -Brikettes 175.
Holzteer-Aufarbeitung 59.
— aus Laubholz 36, 103.
— aus Nadelholz 69, 72, 76, 80.
— -Bestandteile 35, 37.
— -Destillation und Destillate 105—114.
— -Entwässerung 60.
— -Feuerung 98.
— -Gewinnung 45, 59.
— zum Verbrennen 99.

Kalkanalyse, Ablöschprobe 180.
— aräometrische Probe 180.
— maßanalytische 182.
— quantitative 181.
Kalkacetat-Darre 43, 57.
— -Eindampfpfannen 57.
— -Konzentration 57.
— -Lauge 54.

Kalkacetat-Zersetzung 143, 149.
— -Zusammensetzung 58.
Kiefernwurzelholzverkohlung 69.
Kienöl-Destillation 80.
— raffiniertes 80.
— -Reinigung 77.
— Trennung des — vom Kienteer 76.
Kienstockholzverkohlung in Öfen 71.
— in Retorten 71, 73.
Kienteer, Trennung des — vom Kienöl 76.
Kolonnenapparate, Bauelemente 48.
— mit Glockenböden 50.
— mit Siebböden 50.
— für Essigsäure 120.
— für Methylalkohol 49.
Kraftbedarf 91, 161.
Kreosot 110, 111, 112.
Kühlanlagen 43, 155.

Laubholzverkohlung mit liegenden Retorten 38.
— mit stehenden Retorten 64.
Laubholzteer 59, 105.

Magnesiabestimmung im Ätzkalk 182.
Meileröfen-Befüllung 67.
— -Betrieb 67.
— -Entleerung 67.
Methylacetatbestimmung 218.
Methylalkohol-Analyse 205—228.
— -Anlage 165.
— -Ausbeuten 173.
— -Herstellung 162.
— -Prüfung 226.

Nadelholzessig-Aufarbeitung 75.
Nadelholzteer 76.
Nadelholzverkohlung, Anlage einer 74.
— Ausführung der 73.
— — in Öfen 70.
— — in Retorten 72.
— Rentabilität der 68, 103.
— Unterschiede der — in Öfen und Retorten 71.
Natriumacetat aus Essigsäure 146.

Öfen, ostpreußische 70.

Patentverzeichnis 237.
Pech 109.
Pechablassen 109.
Preise von Aceton, Essigsäure und Methylalkohol 7.
— — Buchenscheitholz 102.
— — Holzverkohlungsprodukten in Österreich-Ungarn 9.
Produkte der Holzverkohlung 33.
Produktion Deutschlands 7.

Reinmethyl-Ausbeute 174.
— -Fabrikation 169.
— -Prüfung 225.
Rektifikation von Essigsäure 120.
— von Holzgeistwasser 48.
— von Rohholzgeist 162.
— Wesen der 50.
Rentabilität von Laubholzverkohlung 69.
— von Nadelholzverkohlung 69.
— von Sägemehlverkohlung 83, 184.
Retorten, amerikanische 68.
— großräumige 66.
— liegende 38.
— -Öfen 67.
— stehende 64.
— -Beheizung mit Generatorgas 42, 65.
— -Bewegung 65.
— -Einmauerung 42, 64.
— -Entleerung 42, 65.
— -Haus 41.
— -Kippapparat 66.
— -Kühler 43.
— Laden von 43.
Roden des Wurzelholzes 69, 104.
Rohacetonapparat mit Rührwerk 151
— ohne Rührwerk 161.
Rohaceton-Ausbeuten 154.
— -Betrieb 150, 157, 160.
— -Darstellung 154.
— Vorgänge bei der Darstellung von 149.
— -Wäsche 156.
— -Zusammensetzung 155.
Rohessigsäure-Herstellung 115.
— aus Natriumacetat 115.
— nach Behrens 127.
— nach Bössnek 122, 123.

Rohessigsäure-Herstellung nach Linde 127.
— mit Salzsäure 117, 193.
— mit Schwefelsäure 123, 194.
Rohessigsäure-Rektifikation 121.
— -Rektifizierapparate 120.
— — Bauart der 128.
— — Betrieb der 128.
Rohholzgeist-Analyse 205.
— -Bestandteile 35, 163.
— -Einfuhr 7.
— -Öle 167.
— -Rektifikation 162.
— -Rektifikationsausbeuten 173.
— -Vorlauf 166.
— -Wasser 48.
Rohkreosot 110.
Rohmaterialien 16, 29.
— -Prüfung 179.

Sägemehl-Verwendung 81.
— Verkohlungsapparate 81.
— — System Bergmann 85.
— — System Bühler 87.
— — System Fischer 82.
— — System Heidenstam 86.
— — System Meyer 83.
Sägemehlverkohlungsrentabilität 83, 104.
Salzsäuretabellen 232, 233.
Schwefelsäurebestimmung 183.
— mittels Tabelle 183.
— mittels Alkalimetrie 183.
Schwefelsäureförderung 134.
Schwefelsäuretabellen 228.
Silberkühler für Feinsäure 139.
Stockholz-Bearbeitung 72.
Stockholz-Preise 73.
— -Rodung 69, 104.
— -Verkohlung in Öfen 71.
— — in Retorten 72.
Stubbenverkohlung 71, 72.

Teer aus Holzessig durch Destillation 59.
— aus Laubholz 105.
— aus Nadelholz 103.
— -Destillationsausbeuten 106, 107.
— -Entwässerung 61.
— als Feuerungsmaterial 98.
— -Öle 107, 113, 149.
— -Pech 109.
— schwedischer 103.
Teerblasen 106.
— Befüllung 107.
— Sicherung 106.
Tonapparate 136.

Verkohlung in amerikanischen Retorten 68.
— in liegenden Retorten 38.
— in stehenden Retorten 64.
— in Meileröfen 67.
— von Kienstockholz 71.
— von Laubholz 38.
— von Nadelholz 68.
— von Sägemehl und Holzabfällen 81.
Violettes Versuche 31, 32.

Wasserbeschaffung 94.
Wasserverbrauch 95.
Wurzelstockholzverkohlung 71, 72.

Zoll auf Holzverkohlungsprodukte 13.
Zweiblasensystem 43.

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 21871 1908